UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY MAR 4 '52

BAND 125 JANUAR 1952 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von
LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN — **F. HORST MÜLLER** MARBURG/LAHN
Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zagreb, Jugoslavien
Matijević, E. und Težak B., Über den Koagulationsmechanismus der hydrophoben Sole [Besprechung der Versuchsergebnisse mit Silberhalogenid-Solen in statu nascendi] (mit 17 Abb.) 1

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest
Buzágh A., Über den Zusammenhang zwischen Adhäsion und Stabilität disperser Systeme (mit 6 Abb.) 14

Aus dem biochemischen Institut der Universität Leiden, Holland
Booij, H. L., Neuere Untersuchungen über Koazervate von Seifen (mit 10 Abb.) . . . 21

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel
Thiele, H., Gestaltsänderung der Seifenmizelle (mit 5 Abb.) 31

Aus der Gesellschaft für Stahl- und Röhrenuntersuchungen m. b. H. Duisburg-Huckingen
Naeser, G. und Pepperhoff, W., Lichtoptische Größenbestimmung von Rußteilchen (mit 3 Abb.) 33

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering A.-G., Berlin und dem ehemaligen Institut für Ernährung und Verpflegungswirtschaft, Berlin-Dahlem
Neudert, W. (Berlin), Röpke, H. (Berlin), Reitstötter, J. (München), Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig [Benetzungszahl und Bearbeitungszahl] (mit 11 Abb.) . . 35

v. Antropoff, A. (Bonn), Die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken (mit 3 Abb.) 40

Aus dem Institut de Biologie physico-chimique, Paris
Dobry, A., Der elektroviskose Effekt . . . 43

Aus dem Laboratorium Krefeld der Farbenfabriken Bayer, Dormagen
Kast, W., Neue Einblicke in den Deformationsvorgang der Zellulosegele durch „vollständige" röntgenographische Orientierungsmessungen (mit 5 Abb.) 45

Leichter, H. (Berlin), Kolloidchemische Probleme in der Kälteforschung 57

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz
Porod, G., Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen [II. Teil] (mit 13 Abb.) 51

Berichtigung
Auerbach, R. (Neumünster/Holstein), Über den Binnendruck der Atomkerne, Kolloid-Zeitschrift **124**, 115 (1951) 60

Bücherbesprechungen 61

Referate 62

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 125 | Januar 1952 | Heft 1

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zagreb, Jugoslavien

Über den Koagulationsmechanismus der hydrophoben Sole

Besprechung der Versuchsergebnisse mit Silberhalogenid-Solen in statu nascendi

Von E. Matijević und B. Težak)*

Mit 17 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Oktober 1951)

Einführung

Die Fällungs- und Koagulationserscheinungen stehen bereits anderthalb Jahrhunderte im Mittelpunkte des Interessenkreises der Chemiker. Wenn auch heute ein wirklich großes Schrifttum über die experimentellen, sowie die theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiete besteht, haben wir dennoch keinesfalls eine klare und einheitliche Vorstellung über den Mechanismus dieser Erscheinungen, was besonders auf die Rolle, die der Koagulation dabei zukommt, zutrifft. Viele Theorien der Elektrolytkoagulation hydrophober Kolloide wurden aufgestellt und entwickelt, doch keine konnte erfolgreich angewendet werden, um die verschiedenen und komplexen Ursachen, die die Koagulation hervorrufen und begleiten, wenigstens teilweise zu erklären. Fast immer wurden solche Versuchsergebnisse gefunden, die den Grundsätzen der einen oder der anderen Theorie direkt widersprachen. Man muß jedoch gestehen, daß jede neue Theorie als ein weiterer Schritt in der Klärung der schwierigen Problematik, oder wenigstens als ein neuer Impuls zur weiteren Erforschung, angesehen werden kann.

Ganz allgemein können wir drei Gruppen der Theorien unterscheiden. Zur ersten Gruppe gehören solche Theorien, welche das Solteilchen, besonders die Beschaffenheit dessen Oberfläche, für sämtliche Koagulationserscheinungen verantwortlich machen, unter fast vollkommener Mißachtung des Dispersionsmittels (der Elektrolytlösung). So wurde u. a. für die Koagulation als entscheidend die Neutralisation der Teilchenladung (Linder und Picton), der Ionenaustausch (Duclaux), das kritische elektrokinetische Potential (Powis) oder die Adsorption als bestimmende Koagulations-Variable (Freundlich) angesehen. Keine dieser Theorien ist genügend ausreichend, und es gibt experimentelle Tatsachen, die den theoretischen Auffassungen widersprechen.

Vollkommen umgekehrt ging Wo. Ostwald auf die Lösung des Problems der Elektrolytkoagulation ein. Er machte allein das Dispersionsmittel für die Koagulation verantwortlich. Die Solteilchen spielen eine untergeordnete Rolle und werden einfach in die kinetisch-statistische Struktur der Elektrolytlösung eingebaut. Daraus schließt Ostwald, daß der einzige wesentliche Faktor für den kritischen Zustand der (In-)Stabilität eines Sols der Aktivitäts-Koeffizient der Gegenionen (f_k) ist. Die Sole flocken dann aus, wenn der f_k einen gewissen Wert erreicht hat, ungeachtet der Natur des Sols und der Valenz der Gegenionen. Seine Theorie bedeutet sicher einen Wendepunkt in der gesamten Betrachtungsweise des Koagulationsproblems und hat viel an sich, obwohl auch viele Einwendungen gemacht werden können. Es sei hier bemerkt, daß diese Theorie eigentlich überraschend wenig in den amerikanischen und englischen wissenschaftlichen Kreisen beachtet wurde. In der Diskussion „The Electrical Double Layer"[1]) wurde sie nicht einmal erwähnt.

In der neueren Zeit versucht man den Koagulationsprozeß, bzw. die Stabilität der Sole auch quantitativ mittels Potentialkurven, die die Potentialenergie zwischen zwei Solteilchen darstellen, zu interpretieren. Diesen Weg haben Hamaker und de Boer eingeschlagen und Verwey und Overbeek[2]) weiter zu einer vollständigen Theorie entwickelt. Ihre Auffassungen beruhen auf der Voraussetzung, daß die elektrische Doppelschicht für die Stabilität der Sole verantwortlich ist. Zwischen den Solpartikeln sollen zwei Arten von Kräften wirken: die anziehenden v. d. Waals-Londonschen Kräfte und die abstoßenden elektrischen Kräfte der Doppelschicht. Wenn die ersteren überwiegend sind, kommt es zu einer Agglomeration. Die potentielle Energie ist somit aus dem negativen Anteile der v. d. Waals-Londonschen Kräfte und den positiven Anteilen der Ladungsreaktionen der Doppelschicht bestehend anzusehen. Die quantitativen Überlegungen werden aus dem Vergleiche der Oberfläche zweier Teilchen mit geladenen parallelen Platten durchgeführt und dann auch auf sphärische Kolloidteilchen erweitert. Für diese quantitativen Ausführungen sind nicht einfache Berechnungen durchzuführen.

Nun ergibt sich die Frage, welche Ursachen es sind, die die Lösung der Probleme des Koagulationsmechanismus so erschweren. Hier sollen nur die wichtigsten erwähnt werden. Erstens muß festgestellt werden, daß das umfangreiche experimentelle Material sehr wenig systematische Untersuchungen enthält. Man bearbeitete ganz verschiedene Sole, die einerseits ganz sicher nicht miteinander verglichen werden dürfen, und andererseits oft schlecht definierte Systeme darstellen, deren

*) Angemeldet als Vortrag auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. September 1951.

[1]) Trans. Faraday Soc., Discussion „The Electrical Double Layer" **36** (1939—1940).

[2]) Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948).

Koagulation von so vielen Nebenerscheinungen begleitet ist, daß der Hauptvorgang vollkommen verschleiert wird. Weiterhin ist die Meßmethodik verschieden und besonders das Beurteilungskriterium der Koagulationskonzentration freiwillig gewählt. Jeder Forscher nahm ein anderes Zeitintervall, in dem er die Effekte festzustellen versuchte und auf andere Weise die Trübungsunterschiede verfolgte. Sehr wenige Forscher haben die Prozesse dauernd kinetisch untersucht; die meisten begnügten sich mit einer visuellen Bestimmung der Vorgänge, nachdem eine gewisse Zeit verflossen war. Große Schwierigkeiten verursachte auch die Tatsache, daß man lange die verschiedenen Fällungserscheinungen bzw. Fällungsmaxima nicht zu unterscheiden wußte, so daß man ganz andersartige Effekte verwechselte oder zu vergleichen suchte. Zuletzt soll betont werden, daß Koagulationsprozesse von einer großen Anzahl der äußeren Bedingungen, die sich von System zu System ändern, beeinflußt werden. Interessant ist auch zu erwähnen, daß gerade bei der Lösung der Fällungsprobleme die experimentell tätigen Forscher oft eigene Versuchsergebnisse theoretisch ungenügend bearbeitet haben, und überließen dies den Theoretikern, denen aber viele Elemente fehlten, die ein Forscher beim Experiment erlebt, die nicht beschrieben werden, jedoch von größter Wichtigkeit sein können.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß man beim Arbeiten an der Koagulationsproblematik und bei der Klärung der verwickelten Erscheinungen des Koagulationsmechanismus

1. über ein oder mehrere gut definierte Sole verfügen muß,
2. mit einer objektiven Versuchsmethodik, die gut reproduzierbare Resultate liefert, arbeiten muß,
3. ein richtiges Kriterium zur Bestimmung einer „natürlichen" kritischen Koagulationskonzentration und endlich
4. ein richtiges und klares Bild über sämtliche Fällungserscheinungen haben muß.

Vorteile der Silberhalogenid-Sole

Unseres Erachtens haben die Silberhalogenid-Sole solche Eigenschaften, daß man sie ohne weiteres geeignet für die Untersuchung der Koagulationserscheinungen ansehen kann. Man kann ebenso gut mit Silber-Chlorid, -Bromid und -Jodid arbeiten. Die drei Salze zeigen eine stufenartige Verminderung der Löslichkeit in Wasser, kristallisieren gut und haben einfache Ionengitter. Außerdem haben diese Salze eine derartige Stabilitätsbeschaffenheit, daß man immer ein Gebiet, in dem die Primärpartikeln die Eigenschaften der echten kolloiden Systeme zeigen werden, finden muß. Die Vorteile, wegen derer man die Silberhalogenid-Sole den anderen Solen vorziehen kann, können in den folgenden Punkten kurz zusammengefaßt werden:

1. Diese Sole haben wenigstens teilweise definierte Oberfläche. Die Ladungsgröße kann bestimmt werden, und die Ladungsdichte ist angenähert festgestellt worden.
2. Die Solteilchen haben eine gut ausgeprägte ionenkristallinische Struktur, so daß man eine direkte Reaktion mit den Ionen der Elektrolytlösung voraussetzen kann.
3. Die Silberhalogenid-Sole zeigen verschiedene Übergänge bezüglich der Möglichkeit der Rekristallisation.
4. Die Ag-Halogenid-Sole können in verschiedenen Stabilitätsgraden vorbereitet werden. Die Stabilität der Sole kann willkürlich durch die Variation der Konzentration eines der überschüssigen Fällungsionen geregelt werden.

Obwohl sich die Silberhalogenid-Sole für die Elektrolytkoagulation als günstig bewährt haben, ist ihre Anwendung in der Koagulationsforschung verhältnismäßig nicht beträchtlich gewesen. Seitdem Lottermoser die Ursache der Ladung und des Vorzeichens der Ladung an dem AgJ-Sol geklärt hat, wurden lange Zeit die Ag-Halogenide kaum in Beziehung mit normalen Koagulationserscheinungen gebracht. Im Jahre 1932 hat Basiński[3]) seine Resultate über Stabilität der negativen und positiven Silberhalogenid- und Rhodanid-Solen veröffentlicht. Etwas später erscheint die Arbeit von Gorochowsky und Protass[4]), in der die Fällungskurve des AgJ mit J^-- bzw. Ag^+-Überschuß im Bereiche von pJ (pAg) 1—7 ermittelt wurde. Auch die Stabilität der AgJ-Sole in Anwesenheit fremder Ionen (K^+, Ba^{++}, Al^{+++} und Th^{++++}) wurde bestimmt. Besonders hat die holländische Schule unter der Führung von H. R. Kruyt eingehend das AgJ-Sol bearbeitet, zuletzt mit speziell präparierten Solen[5]) bei konstantem pJ und bei verschiedenen Solkonzentrationen. In derselben Schule hat Basiński[6]) das Silberbromid-Sol geprüft. Es seien noch die potentiometrischen Messungen von Lange[7]) erwähnt, in denen das Äquivalenzgebiet umfaßt wurde.

[3]) Basinski, A., Kolloid-Beihefte **36**, 257 (1932).
[4]) Gorochowsky, G. N. und Protass, Z. phys. Chem. **A 174**, 122 (1935).
[5]) Kruyt, H. R. und Frl. M. A. M. Klompé, Kolloid-Beihefte **54**, 484 (1943).
[6]) Basiński, A., Rec. trav. chim. **59**, 331 (1940); **60**, 267 (1941).
[7]) Lange, E. und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171 (1930); A. Kellermann und E. Lange, Kolloid-Z. **81**, 88 (1937).

Trotz aller dieser Arbeiten hatte niemand ganz systematisch den Einfluß der Gegenionen auf die Koagulation der Silberhalogenid-Sole verfolgt. Gerade dieser Einfluß ist aber unseres Erachtens von größter Wichtigkeit. Noch ein weiterer Punkt muß beachtet werden. Erfolgreiche Resultate kann man nur dann erwarten, wenn man die Wege finden wird, um die Methoden zur Untersuchung der Niederschlagbildung mit den Methoden zur Prüfung der Koagulation und der Bildung der Sole zu vereinigen.

Der eine von uns (B. T.) hat sich, ausgehend von diesen Überlegungen, der Prüfung der Silberhalogenide gewidmet und für die Charakterisierung der Systeme die sogenannten allgemeinen Fällungskurven gewählt. Diese Untersuchungen wurden auch auf die AgCNS- und AgCN-Sole ausgebreitet[8]).

Heute werden bei uns Experimente mit sämtlichen Silberhalogenid-Solen unter systematischer Variation der Versuchsbedingungen ausgeführt, um ein vollständiges Bild über die Koagulationsvorgänge gewinnen zu können.

Versuchsmethode

Eine eingehende Beschreibung der bei uns verwendeten Versuchsmethode gaben wir an anderer Stelle[9]). Hier wollen wir nur eine kurze Übersicht geben. Wir messen die Intensität des von den Solen zerstreuten Tyndall-Lichtes in drei Spektralbereichen (Blau, Grün und Rot) mittels des Pulfrichschen Photometers in Verbindung mit dem Zeiss-Trübungsmesser. Aus diesen Angaben kann man in jedem Moment die ungefähre Größe der Solpartikeln aus den berechneten tyndallometrischen Dispersitätsquotienten (DQ_T) bestimmen[10]). Wir untersuchten die Systeme in statu nascendi. Unserer Meinung nach eignen sich diese Systeme, besonders bei niedrigen Solkonzentrationen, die wir bearbeiteten (unsere höchsten Solkonzentrationen glichen ungefähr den niedrigsten bei sonstigen Versuchen auf diesem Gebiete), weitaus besser als Systeme, die einer Dialyse unterworfen wurden. Einerseits ist die Dialyse ein umständliches Verfahren, das die Sole eigentlich „denaturiert", und andererseits ermöglichen die Versuche in statu nascendi eine kinetische Verfolgung des Koagulationsprozesses von dem Zeitpunkt des Vermischens der Grundkomponenten bis zur völligen Sedimentation der schon gealterten und grob gewordenen Partikeln der Sole.

Wir vermischen immer in derselben Weise in Eprouvetten je 5 ml einer Silbernitrat-Lösung bestimmter Konzentration mit 5 ml einer Lösung, die die Halogenidkomponente, den Elektrolyt und eventuell auch andere Zusätze enthält. Die Konzentrationen werden immer auf das Gesamtvolumen von 10 ml berechnet und in den Normalkonzentrationen einzelner Komponenten ausgedrückt. Die Trübungen wurden größtenteils in der 1., 2., 4., 5., 10., 20. und 60. Minute und nach 24 Stunden abgelesen und in Sauersche Trübungswerte[11]) umgerechnet. Die Resultate können dann graphisch als 1. Zeit — Tyndallogramme, 2. Zeit — Dispersoidogramme, 3. Konzentrations — Tyndallogramme und 4. Konzentrations — Dispersoidogramme dargestellt werden. Als Beispiel dieser Darstellungsweise sind die Abb. 1, 2, 3 und 4 anzusehen. Es handelt sich um das negative Silberbromid-Sol, das unter Zusatz von $Ba(NO_3)_2$ koaguliert wurde. Solche graphische Darstellungen können dann für die kinetische Analyse der Resultate verwertet werden.

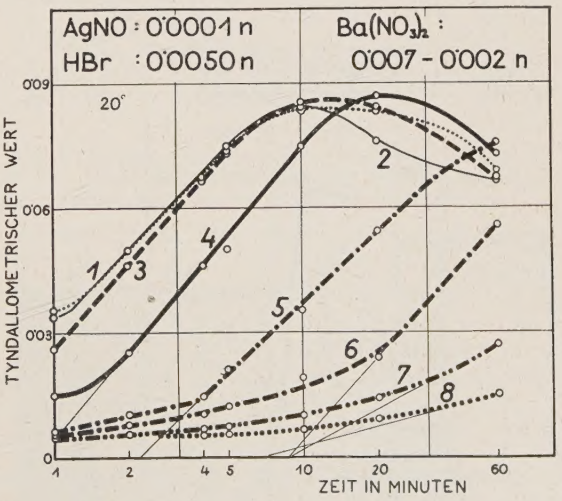


Abb. 1 Zeit — Tyndallogramm. Zeitliche Trübungsänderung der Systeme $AgNO_3$ — HBr — $Ba(NO_3)_2$. Konzentrationen: $AgNO_3$ 0,0001 normal, HBr 0,0050 normal, $Ba(NO_3)_2$: (1) 0,007, (2) 0,006, (3) 0,005, (4) 0,004, (5) 0,0034 (6) 0,003, (7) 0,0025 und (8) 0,002 normal. Temperatur 20°. Grünes Licht

[8]) Težak, B., Glasnik hem. društva **4**, 137 (1933); Kolloid-Z. **68**, 60 (1934); Z. phys. Chem. **A 175**, 219 (1935).

[9]) Težak, B., E. Matijević und K. Schulz, J. Phys. & Colloid Chem. **55** (1951).

[10]) Težak, B., Z. phys. Chem. **A 175**, 219 (1935); Kolloid-Z. **74**, 16 (1936).

[11]) Sauer, H., Z. techn. Physik **12**, 148 (1931).

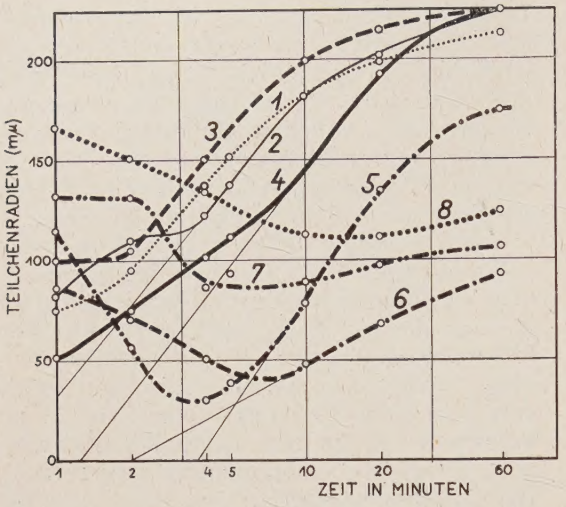


Abb. 2 Zeit — Dyspersoidogramm. Zeitliche Änderungen der Teilchengröße, der in der Abb. 1 dargestellten Systeme. (DQ_T-Methode)

Wir kommen nun an das Problem der richtigen, „natürlichen" Koagulationskonzentration zurück. Es stellt sich nämlich die Frage, ob es überhaupt möglich ist, einen Koagulationswert, der in der Beziehung mit der Natur des Fällungssystems steht, festzustellen, oder ob wir an eine Konvention (gewisse verabredete Zeit zur Betrachtung der Systeme) gebunden sind. Auf Grund unserer kinetischen Analysen der Trübungskurven sind wir imstande, die kritische Zeit für jedes einzelne Fällungssystem zu bestimmen und daraus auch die natürlichen, objektiven Koagulationswerte zu ermitteln. So ist z. B. die kritische Zeit für das AgBr-Sol 10 Minuten, AgCl-Sol 4 Minuten und für das AgCNS-Sol ungefähr 30 Sekunden. Um verschiedene Eigenschaften bei ähnlichen Solen (z. B. AgBr, AgCl und AgJ) vergleichen zu können, wird öfters eine Mittelzeit, „typische" Zeit gewählt. So sind z. B. die meisten unserer Abbildungen 10-Minuten-Tyndallogramme. Die kritische Koagulationskonzentration erhält man aus den Konzentrations-Tyndallogrammen durch Extrapolation auf den Null-Wert der Trübung der Tangente, die an dem Kurventeil der größten Geschwindigkeitsänderung gezogen wird.

Die Reproduzierbarkeit unserer Methode ist günstig. Bei Systemen, die nicht zu empfindlich waren, konnte man höchstens mit einem Fehler von 5% rechnen. Die Haupteigenschaften der verwendeten Methode bestehen eben darin, daß man einfach und sicher in relativ kurzer Zeit viele Resultate sammeln kann, was ein erheblicher Vorteil bei so einer komplexen Problematik ist.

Die allgemeine Fällungskurve

Wenn man bei der Gewinnung der Silberhalogenid-Sole die Konzentration der einen Fällungskomponente konstant hält und die Konzentration der anderen stufenartig ändert, zeigen sich ganz definierte Trübungs-Maxima- und Minima-Gebiete der Fällungs-

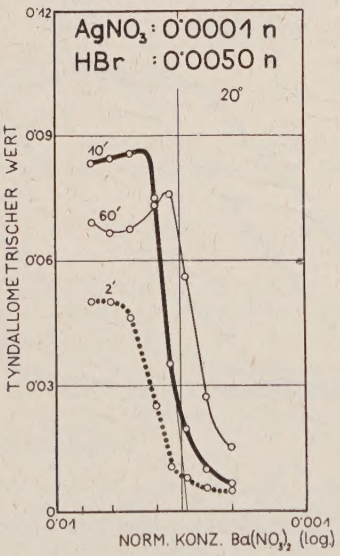


Abb. 3 Konzentrations — Tyndallogramm. Einfluß der $Ba(NO_3)_2$ — Konzentration auf die Trübungswerte des Systems $AgNO_3$ — HBr — $Ba(NO_3)_2$. 2, 10 und 60 Minuten nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten

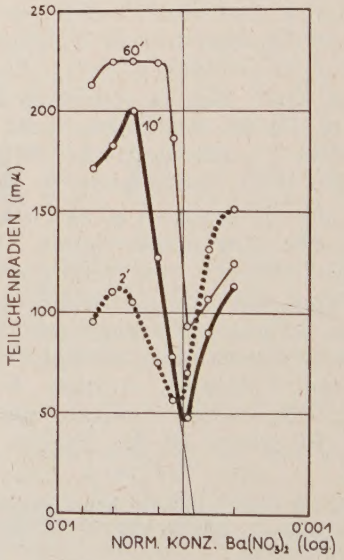


Abb. 4 Konzentrations — Dispersoidogramm. Einfluß der $Ba(NO_3)_2$-Konzentration auf die Teilchengröße der Solpartikeln. Berechnet aus dem tyndallometrischen Dispersitätsquotient (DQ_T). Systeme der Abb. 1—3

kurve. Abb. 5 zeigt so eine Fällungskurve des negativen Silberbromid-Sols, an der man zwei ausgeprägte Maxima unterscheiden kann. Das erste Maximum ist das sogenannte Konzentrations-Maximum und das zweite das isoelektrische Maximum[12]). Wenn die Konzentrationen der Grundkomponenten genügend vermindert werden, entfaltet sich im Gebiete kleiner Übersättigungen (~ 10 mal größer als die Konzentrationen des Löslichkeitsproduktes) ein neues Fällungs-Maximum, das Kristallisations-Maximum. Abb. 6 stellt solche Kristallisations-Maxima dar[13]). Außer der erwähnten können sich auch an geeigneten Systemen, wenn Fällungsprozesse in längeren Zeitintervallen beobachtet werden, weitere und zwar Übergangs- und Sekundär-Maxima entwickeln[14]).

Aus der Abb. 5 ist ersichtlich, wo sich die Stabilisations-Gebiete befinden und wo (in diesem Beispiel) das AgBr-Sol unstabil ist. Nun kommen wir zur Frage des Einflusses der Gegenionen zurück. Wenn wir die Konzentrationen der Grundkomponenten aus dem stabilen Gebiet auswählen, können wir aus so einem System das Verhalten der Gegenionen prüfen. Da es sich um ein negatives Sol handelt, sind Kationen als Gegenionen anzusehen. Abb. 7 ist eine schematische Darstellung unserer Resultate, die mit Zusatz von KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ und $Th(NO_3)_4$ erhalten wurden. Sämtliche Versuchskonzentrationen sind aus der Abbildung zu ersehen. Der überwiegende Einfluß der Ladung des Gegenions, der in der grundlegenden Schulze-Hardyschen Regel enthalten ist, kommt hier offensichtlich zum Vorschein. Bei der genauen Bestimmung der Koagulationskonzentration kommt binnen einer Valenzklasse auch die Ionengröße in Frage. Abb. 8 ist ein Beispiel dieses Einflusses am AgCl-Sol, in dem die eine Grundkomponente immer das Me-Chlorid war[15]). Aus der Abb. 9 ist auch dieser Einfluß der Ionengröße ersichtlich, hier jedoch am Silberbromid-Sol bei dem Gebrauch des Alkalisulfat-Gradienten bei immer gleicher Konzentration der beiden Grundkomponenten[16]).

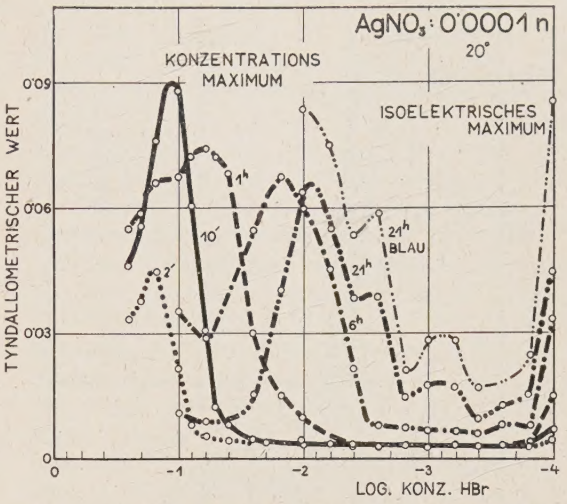


Abb. 5 Das Konzentrations- und das isoelektrische Maximum. System $AgNO_3$ (0,0001 normal) — HBr (0,4 — 0,0001 normal). Grünes Licht

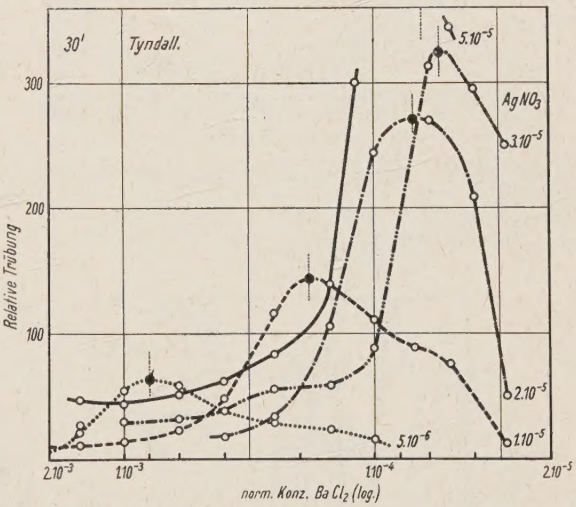


Abb. 6 Kristallisationsmaxima der Systeme $AgNO_3$ — $BaCl_2$. 30-Minuten-Tyndallogramme. $AgNO_3$ Konzentrationen sind aus der Abbildung zu entnehmen

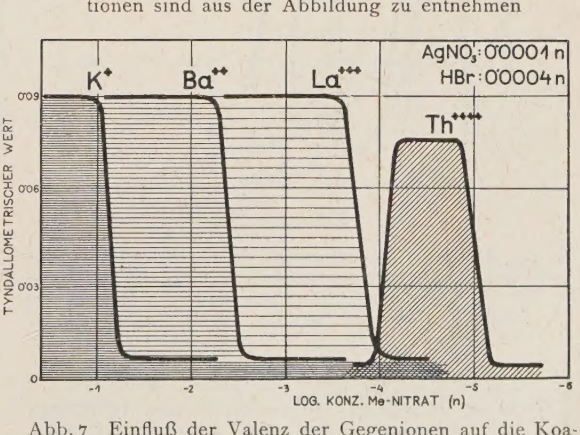


Abb. 7 Einfluß der Valenz der Gegenionen auf die Koagulation des AgBr-Sols in statu nascendi. Schematische Darstellung der 10 Minuten-Konzentrations-Tyndallogramme der Systeme $AgNO_3$ — HBr — K-, Ba-, La- und Th-Nitrat. $AgNO_3$ 0,0001 normal und HBr 0,0004 normal

[12]) Težak, B., Z. phys. Chem. **A 175,** 219 (1935).
[13]) Težak, B., Z. phys. Chem. **192,** 101 (1943).
[14]) Težak, B., Z. phys. Chem. **A 190,** 257 (1942); Arhiv kem. **19,** 19 (1947).
[15]) Težak, B., Z. phys. Chem. **A 191,** 270 (1942).
[16]) Težak, B., E. Matijević und Mitarbeiter, aus dem Vortrag für den XII. internationalen Kongreß in New York, 1951.

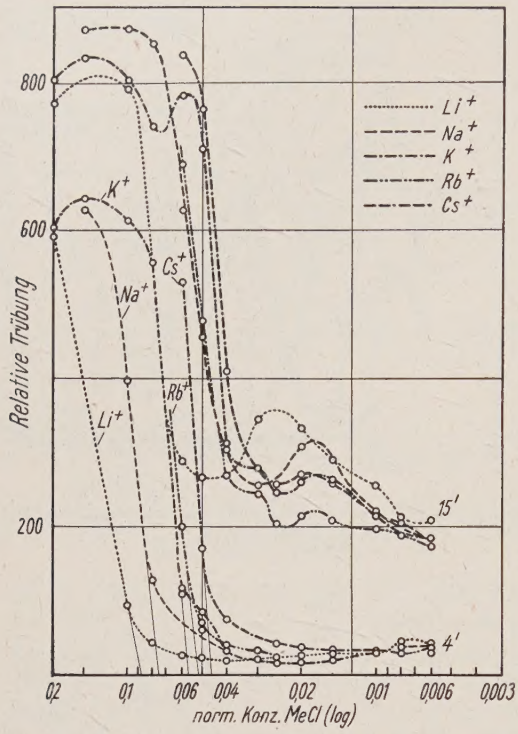


Abb. 8 Einfluß der Ionengröße auf die Koagulation des AgCl-Sols in statu nascendi. 4- und 15-Minuten-Tyndallogramme der Systeme $AgNO_3$ (0,0001 normal) — Li-, Na-, K-, Rb- und CsCl (0,2 bis 0,006 normal)

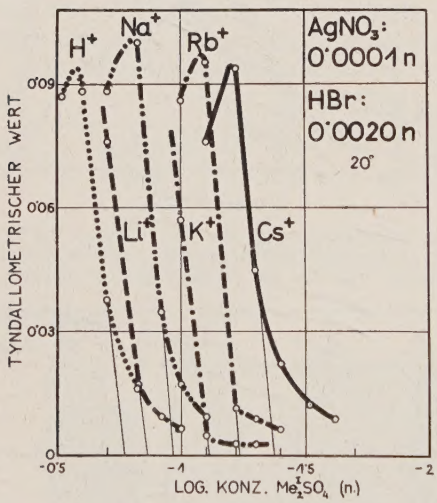


Abb. 9 Einfluß der Ionengröße auf die Koagulation des AgBr-Sols in statu nascendi. 10-Minuten-Tyndallogramme der Systeme $AgNO_3$ (0,0001 normal) — HBr (0,0020 normal) — H-, Li-, Na-, K-, Rb und Cs-Sulfat

Umgekehrt konnten wir aus den so ermittelten Koagulationswerten die Ionenradien der Gegenionen unter Anwendung des Ausdruckes

$$z\,(2\,r_{i+} + 4{,}77) = -\,5{,}96 \log {}_cC_{i+}$$

berechnen[17]). In der obigen Gleichung, die mit den eingesetzten Konstanten für das AgBr-Sol gültig ist, bedeutet r_{i+} den Ionenradius des Gegenions und ${}_cC_{i+}$ die kritische Koagulationskonzentration. z ist die Valenz des Gegenions.

Das Bild der Elektrolytkoagulation der Silberhalogenide in statu nascendi muß jedoch durch weitere Versuchsreihen vervollständigt werden. Erstens ist noch der Einfluß der Konzentrationsänderung der überschüssigen Grundkomponente und zweitens der Solkonzentrations-Einfluß zu zeigen.

Wenn wir die Konzentration der einen Grundkomponente (des potentialbestimmenden Ions) unter Konstanthaltung der Konzentration der anderen systematisch steigern, müssen wir sicher wenigstens bis zu einer gewissen Grenze mit der Änderung der Ladungsdichte an der Oberfläche der Solteilchen rechnen. Diese Ladungsänderungen beeinflussen dann auch die Koagulationskonzentration der Gegenionen. Abb. 10 und 11 sind Beispiele diesbezüglicher Versuche. An der Abszisse sind Konzentrationen der Halogenkomponente (des potentialbestimmenden Ions) aufgetragen, und als Ordinate sind die Koagulationskonzentrationen gewählt. In der Abb. 10 sind als Koagulationselektrolyte Alkalisulfate verwendet. Es ist bemerkenswert, daß im größten Teil des Konzentrationsgebietes der Einfluß der Ionen-

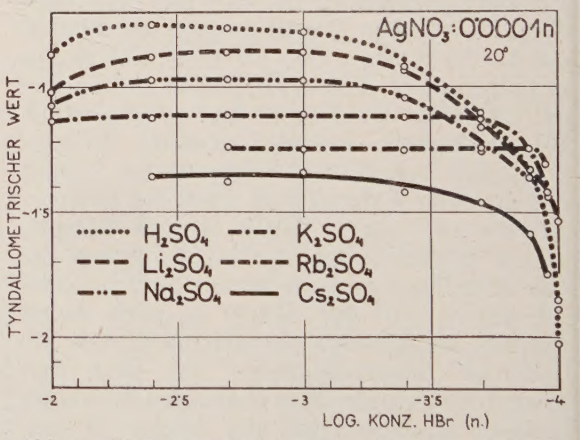


Abb. 10 Einfluß der Konzentration des potentialbestimmenden Ions auf die Koagulationswerte der Alkalisulfate. Systeme $AgNO_3$ (0,0001 normal) — HBr (variierende Konzentrationen) — H-, Li-, Na-, K-, Rb- und Cs-Sulfat

[17]) Die theoretischen Grundlagen dieses Ausdruckes, sowie einige Beispiele sind in den Arbeiten: B. Težak, Z. phys. Chem. **A 191**, 270 (1942); Arhiv kem. **19**, 19 (1947); **22**, 26 (1950); B. Težak und E. Matijević, Arhiv kem. **19**, 29 (1947) zu finden.

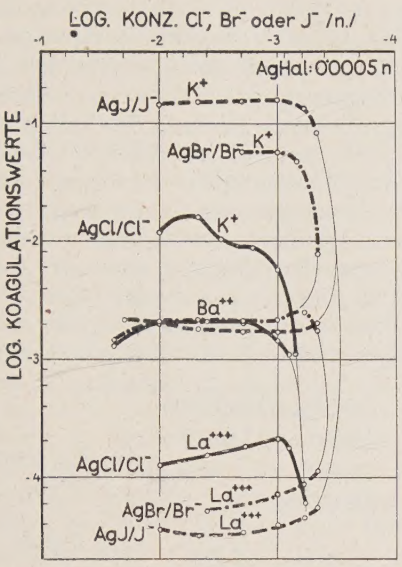


Abb. 11 Vergleichsdiagramm des Einflusses der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen auf die Koagulationswerte der K-, Ba- und La-Nitrate an AgCl, AgBr und AgJ-Solen in statu nascendi. Solkonzentration 0,0005 molar. Die Koagulationswerte sind den 10-Minuten-Tyndallogrammen entnommen

größe deutlich zum Vorschein kommt. Außerdem zeigt sich eine charakteristische Kurveneinbiegung im Bereiche der kleineren Überschüsse der Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions. Es soll hier betont werden, daß wir, z. B. mit Alkalinitraten, ähnliche, jedoch weitaus nicht so gleichmäßige und systematische Unterschiede der homologen Gegenionenreihe erhielten.

Das Verhalten der verschiedenen Silberhalogenid-Sole, sowie der Gegenionen verschiedener Ladung ist aus der Abb. 11 zu entnehmen[18]). Wichtig ist hier, die Stellung der Kurven von verschiedenen Solen, die in Verbindung mit deren Ladungsdichte ist, sowie die Kurvenform für einzelne Gegenionen zu notieren. Das AgJ-Sol, das normal die größte Ladung trägt, zeigt die höchsten Koagulationswerte bei den einwertigen, die niedrigsten jedoch bei den dreiwertigen Gegenionen. Das AgCl-Sol (kleinste Ladung) verhält sich gerade entgegengesetzt, und das AgBr-Sol nimmt eine Mittelstellung ein. Die Kurvenform für einzelne Gegenionen ist auffallend; die dreiwertigen Gegenionen zeigen bezüglich der Konzentration des potentialbestimmenden Ions einen gegensätzlichen Gang zu dem schon erwähnten der einwertigen Ionen.

[18]) Težak, B., E. Matijević u. K. Schulz, J. Phys. & Colloid Chem. **55** (1951). II. Mitteilung.

Der Einfluß der Solkonzentration wird in der Abb. 12 erhellt. Es ist ersichtlich, daß bei dem dargestellten AgBr-Sol bei allen Gegenionen der Koagulationswert um so höher ist, je kleiner die Solkonzentration gewählt wird, mit der Ausnahme eines engen Gebietes bei den dreiwertigen Ionen in der unmittelbaren Nähe der Äquivalenzkonzentration. Wie allgemein bekannt ist, wird der Einfluß der Solkonzentration durch die Burton-Bischopsche Regel formuliert[19]). Derzufolge steigt bei der Solverdünnung die Koagulationskonzentration des einwertigen flockenden Ions, während sie bei einer dreiwertigen sinkt. Die zweiwertigen Ionen zeigen keine großen Unterschiede. Diese Regel fand viele experimentelle Unterstützungen, jedoch — was interessant ist — gibt es vielleicht ebensoviele Versuchsergebnisse, die direkt das entgegengesetzte zeigten[20]). Unsere Resultate stimmen (außer in dem engen Äquivalenzgebiet) auch nicht überein mit dieser Regel; das Verhalten des La^{+++} widerspricht vollkommen dem Satze der Regel. Die Regel kann aber an die Kurvengänge bei einer bestimmten Solkonzentration angewendet

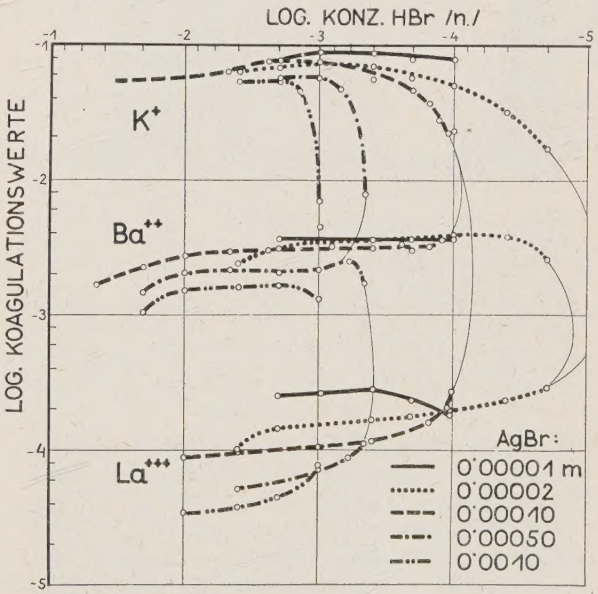


Abb. 12 Einfluß der Solkonzentration auf die Koagulationswerte des K-, Ba- und La-Nitrats am AgBr-Sol in statu nascendi

[19]) Burton, E. F. und E. Bishop, J. Phys. Chem. **24**, 701 (1920).

[20]) Eine eingehende Besprechung dieser Regel ist u. a. in den Arbeiten: Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **80**, 304 (1937) und H. R. Kruyt und M. A. M. Klompé, Kolloid-Beihefte **54**, 484 (1943) enthalten, wo auch weitere Literatur zu finden ist.

werden, so daß eigentlich die Ladungsdichte an den Solpartikeln der primäre Faktor ist, und die Burton-Bishopsche Regel nur als sekundäre Folge dieser Verhältnisse angesehen werden muß.

Beschreibung einiger Komplexerscheinungen

Bei der Beschreibung des Verhaltens der Gegenionen wurde der Einfluß des vierwertigen Gegenions absichtlich ausgelassen. Als Beispiel des vierwertigen Gegenions wird meistens das Thorium-Ion gebraucht. Dieses zeigt aber eine umladende Wirkung: bei genügender Konzentration der zugesetzten Thoriumnitrat-Lösung wird z. B. ein negatives Silberhalogenid-Sol ausdrücklich positiv geladen. Man erhält die sogenannte „unregelmäßige Flockungsreihe" (schematisch in der Abb. 13 dargestellt).

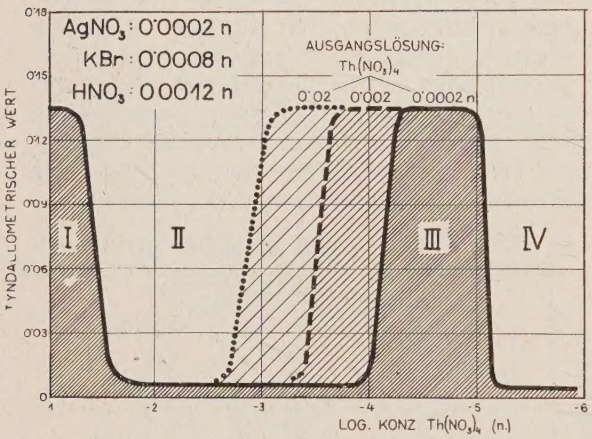


Abb. 13 Schematisches Konzentrations-Tyndallogramm der Koagulation des negativen AgBr-Sols in statu nascendi mittels der $Th(NO_3)_4$-Lösung. I. Gebiet der NO_3^--Koagulation des durch das Th^{4+} umgeladenen Sols. II. Stabilitätsgebiet des umgeladenen Sols. III. Koagulationsgebiet des negativen AgBr-Sols durch Th^{4+}. IV. Gebiet, in dem das negative Sol nicht koaguliert. Gestrichelte und punktierte Kurven zeigen die Verschiebung der Koagulationsgrenze als Folge der Ausgangskonzentration der angewandten $Th(NO_3)_4$-Lösung

Neulich veröffentlichten wir einige Versuchsergebnisse über die Umladungserscheinungen, die die Thoriumnitrat-Lösung auf das Silberbromid zeigen[21]). Außer der umladenden Wirkung zeigt die $Th(NO_3)_4$-Lösung einen sonderbaren Konzentrationseinfluß. Es konnte nämlich festgestellt werden, daß die Stabilitätsgrenze zwischen dem umgeladenen und normalen Sol (die Grenze zwischen den Gebieten II und III in der Abb. 13) in großem Maße von der Ausgangskonzentration der $Th(NO_3)_4$-Lösung abhängt. Je höher die Konzentration der Lösung war, die zur Vorbereitung der Versuchsreihen diente, desto mehr verschob sich die Stabilitätsgrenze nach höheren $Th(NO_3)_4$-Konzentrationen. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß in der $Th(NO_3)_4$-Lösung bestimmte Th-Komplexe bestehen, die sich mit der Konzentration weitgehend ändern. Daß es sich hier um Komplexe handelt, welche von der Konzentration der Lösung beeinflußt sind, ist aus der Abb. 14 klar ersichtlich. In allen diesen Versuchen waren die Konzentrationen der Fällungsionen, so-

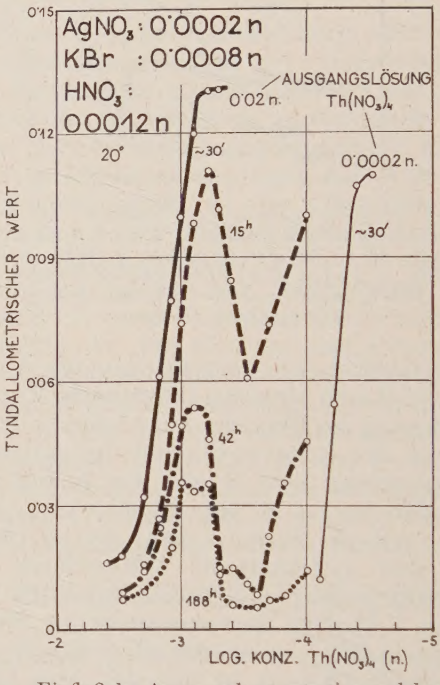


Abb. 14 Einfluß der Ausgangskonzentration und der „Alterung" der Thoriumnitrat-Lösung auf die Fällung des Silberbromid-Sols. System $AgNO_3$ — KBr — HNO_3 — Th $(NO_3)_4$. Die Zahlen in der Abb. geben die Zeit an, in der die Thoriumnitrat-Lösung mit dem zugesetzten Volumen Wassers vor dem Mischen der Grundkomponenten im Kontakt war

wie die Ausgangskonzentrationen sämtlicher Lösungen vollkommen gleich. Verschieden war nur die Zeit der Berührung der originalen (0.02 normalen) $Th(NO_3)_4$-Lösung und der nötigen Menge Wassers, die zur Auffüllung auf das bestimmte Volumen der zum Experiment vorbereiteten Systeme zugegeben wurde.

Aus diesen Ergebnissen, sowie auch anderen, die aus der zitierten Literatur zu entnehmen sind, konnten dann diese Gleichgewichtsgleichungen der Thorium-Aquokomplexe aufgestellt werden:

$$Th(H_2O)_2(OH)_2^{2+} + H_3O^+ \rightleftarrows Th(H_2O)_3OH^{3+} + H_2O$$

$$Th(H_2O)_3OH^{3+} + H_3O^+ \rightleftarrows Th(H_2O)_4^{4+} + H_2O.$$

[21]) Matijević, E. und B. Težak, Arhiv kem. **22**, 62 (1950); B. Težak, E. Matijević und K. Schulz, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1602, 1605 (1951).

Dieses Beispiel zeigt, daß mit unserer Arbeitsmethode auch verschiedene Einfüsse der Elektrolytlösungen, besonders die komplexbildenden Ionen festgestellt werden können. Sie hat auch gewisse Vorteile vor den anderen Methoden, die zur Bestimmung der Komplexe in den Elektrolytlösungen verwendet werden. Die Methode ist einfach, nicht zeitraubend, benötigt keine besonderen Vorbereitungen, und außerdem ergibt sie auffällige experimentelle Unterschiede mit niedrigen Konzentrationen der Reaktionskomponenten in wässerigen Lösungen. Nachdrücklich muß jedoch betont werden, daß die Koagulationsmethode zur Bestimmung der komplexen Ionen nicht überall anwendbar sein wird. Nur wenn man passende Elektrolyt-Systeme finden wird, die auch gewissen Bedingungen bezüglich der gebrauchten Fällungssysteme entsprechen werden, kann man mit einem Erfolg rechnen. Als Beispiel sollen noch einige unserer Resultate gezeigt werden, die mit der vorgewärmten $Al(NO_3)_3$-Lösung gewonnen wurden.

Wenn man die Koagulation eines negativen Silberhalogenid-Sols mittels einer frisch hergestellten Aluminiumnitrat-Lösung durchführt, erhält man einen normalen Koagulationswert, den man auch bei dem dreiwertigen Aluminium-Ion erwartet. Wenn aber die Aluminiumnitrat-Lösung eine längere Zeit stehen bleibt, werden die normalen Koagulationseffekte vollkommen verwischt. Man kann sogar eine Umkehrung des Konzentrations-Maximums erhalten, jedoch können die mit so gealterten Lösungen erzielten Resultate nicht reproduziert werden. Diese Effekte sind aber ein Beweis dafür, daß die Elektrolytlösung eine Veränderung erlitten hat. Wir führten dann systematische Experimente mit erzwungen gealterten Lösungen des Aluminiumnitrats aus. Die $Al(NO_3)_3$-Lösungen wurden in glasgestöpselten Pyrex- oder Jena-Kolben eine bestimmte Zeit bei 90° erwärmt, dann rasch auf die Versuchstemperatur (20°) abgekühlt und nachher zur Vorbereitung der Fällungssysteme gebraucht. In dem Konzentrations-Tyndallogramm, das in der Abb. 15 dargestellt ist, kann man den großen Einfluß der so durch die Erwärmung gealterten $Al(NO_3)_3$-Lösung deutlich ersehen. Wichtig ist dabei zu erwähnen, daß das Verschieben der Koagulationsgrenze diskontinuiert ist; die Sprünge des Maximums äußern sich, wenn eine kritische Zeit der Vorerwärmung vollendet ist. Es ist offensichtlich, daß in der $Al(NO_3)_3$-Lösung gewisse Ionenkomplexe gebildet werden. Diese Komplexe scheinen sehr stabil zu sein; denn Lösungen, die nach dem Erwärmen verdünnt, oder sogar mit Salzsäure versetzt werden, zeigen hartnäckig gleiche Effekte. Daß es sich hier um eine spezifische „Aluminium-Geschichte" handelt, geht auch daraus hervor, daß die Lösungen des Lanthannitrats auf das Erwärmen vollkommen unempfindlich waren. Welche Aluminiumkomplexe hier gebildet werden, ist z. Z. noch fraglich. Man kann aus der Lage der Fällungskurven schon jetzt voraussetzen, daß gewisse Aquokomplexe entstehen, die vierwertig, sogar auch höherer Valenz sein können. Da bei dem Erwärmen der $Al(NO_3)_3$-Lösungen die H^+-Konzentration steigt, kann auch vermutet werden, daß in diesen Komplexen Al-Atome durch Oxy- oder Hydroxy-Brücken gebunden sind. Um eine endgültige Antwort zu geben, sind weitere Versuche erforderlich. Jedenfalls zeigte sich auch hier die Koagulationsmethode als genügend empfindlich, um die Effekte feststellen zu können.

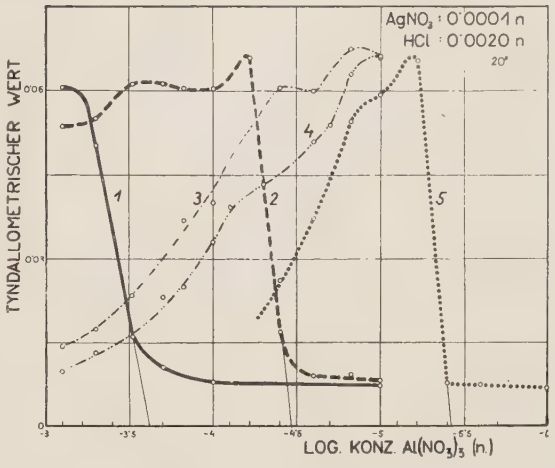


Abb. 15 Einfluß der vorgewärmten Lösungen des Aluminiumnitrats auf die Koagulation des AgCl-Sols in statu nascendi. (1) Fällungskurve mit der frisch hergestellten $Al(NO_3)_3$-Lösung (Ausgangskonzentration 0,002 normal). (2) Dasselbe System mit dieser $Al(NO_3)_3$-Lösung, die 30 Minuten, (3) 45 Minuten, (4) 1 Stunde und (5) 14 Stunden vorgewärmt wurde. (6) Fällungskurve mit einer 60 Minuten vorgewärmten $Al(NO_3)_3$-Lösung, deren Ausgangskonzentration 0,0002 normal war.

Diskussion mit spezieller Rücksicht auf den Koagulationsmechanismus

Odéns Versuche haben eindeutig gezeigt, daß die Niederschlagsbildung aus zwei Teilprozessen besteht. Der eine ist die Bildung der Primärpartikeln und der zweite deren Aggregation. Die Keimbildung hängt u. a. von der Löslichkeit des Niederschlages

und von der Konzentration der Fällungskomponenten ab, während die Aggregation von der Konzentration des potentialbestimmenden Ions und der Konzentration und Beschaffenheit des zugesetzten Elektrolyten beeinflußt wird.

Gerade die Aggregation der Primärpartikeln ist das Hauptproblem, das bei der Koagulation zu lösen ist. Unsere Resultate zeigen, daß für die Elektrolytkoagulation der hydrophoben Sole ebenso das Solteilchen, bzw. dessen Oberfläche, als auch die Elektrolytlösung verantwortlich ist. Wir sind der Ansicht, daß die wichtigste Bedingung für das Auftreten der Koagulation eine kritische Beziehung zwischen der Ladung an der Oberfläche (also der Verteilung der potentialbestimmenden Ionen) und der Gegenionen in der Lösung ist. Der Koagulationsprozeß wird als Folge einer Störung des dynamischen Gleichgewichtes zwischen den Assoziations-Dissoziations-Prozessen in der Ionenlösung und ähnlichen Prozessen an der Oberfläche der Primärteilchen betrachtet. Um dies näher zu veranschaulichen, wollen wir unsere Konzeption über die Konstitution der Ionenlösung sowie der Teilchenoberfläche kurz darlegen [22]).

Es ist bekannt, daß die innere Struktur einer Elektrolytlösung als ein statistisches und kinetisches Ionengitter anzusehen ist. Im äußerst idealen Falle, bei einer völlig gleichmäßigen Verteilung der gleichwertigen punktförmigen Ionen in einer Elektrolytlösung, können wir uns die innere Struktur gemäß der schematischen Abb. 16 vorstellen. Die äußeren Kreise stellen uns Kugeln dar, die durch die Zerteilung des gesamten Volumens der Lösung mit der Anzahl der Ionen (bei einer gegebenen Konzentration) ungefähr erhalten wird. Die ${}_c d_e$-Länge ist die kritische Entfernung, die aus der Bjerrumschen Beziehung

$$e^2/2\,D\;{}_c d = k\,T$$

berechnet wird. Wie bekannt, gibt uns dieser Ausdruck die Parameter für die Bildung der Ionenpaare in einer Elektrolytlösung, wenn nur die elektrostatische Anziehungsenergie der Ionenladungen und die kinetische Energie der Ionen in Betracht genommen werden. Demgemäß stellt unsere dicht schraffierte Fläche die Assoziationswahrscheinlichkeit der Ionen unter Berücksichtigung nur der elektrostatischen (Coulombschen) Kräfte dar. Wenn aber auch andere Energien, z. B. chemische, zum Vorschein kommen, wächst die Assoziationswahrscheinlichkeit, was durch die zusätzlichen grob schraffierten Flächen oder durch die ${}_c d_{(e+r)}$-Länge veranschaulicht wird. ${}_a d$ ist die mittlere Entfernung zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen. Die weiß gebliebenen Kreise stellen die Dissoziationswahrscheinlichkeiten dar. Die ganze Vorstellung kommt nur für starke Elektrolyte in Frage, und die Bildung der Ionenpaare ist dann eine direkte Folge der Beziehung zwischen den Assoziations- und Dissoziations-Wahrscheinlichkeiten, die in engster Verbindung mit dem Aktivitätskoeffizienten stehen.

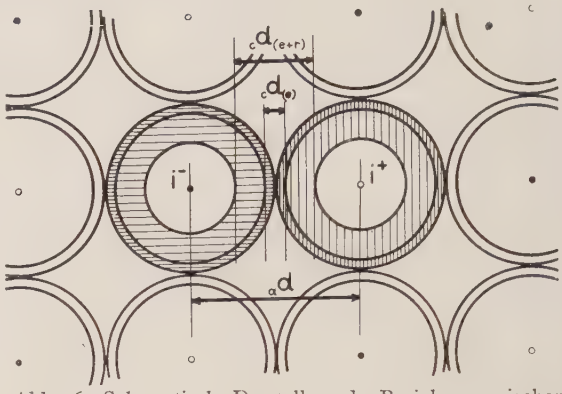


Abb. 16 Schematische Darstellung der Beziehung zwischen dem mittleren Ionenabstand ${}_a d$ und dem Bjerrumschen Abstand der elektrostatischen Anziehung ${}_c d$. Die äußeren Kreise entsprechen den Ionenverteilungs-Kugeln eines 1—1 Elektrolyten, dessen Konzentration ungefähr 0,06 normal ist. Die Assoziationswahrscheinlichkeiten elektrostatischen Ursprungs sind mit fein schraffierten Flächen und die des chemischen Ursprungs mit grob schraffierten Flächen dargestellt.

Wie verhalten sich dann die Solteilchen in so einer Lösung? Wie wir schon erwähnt haben, bilden Silberhalogenide polare Kristalle, auf deren Oberfläche bei negativen Solen die Halogenionen adsorbiert sind. Die Anzahl der adsorbierten Ionen ist nicht groß. Bei dem AgJ-Sol, z. B., wird auf ungefähr 1000 AgJ „Moleküle" ein J^- adsorbiert [23]), und das bedeutet, daß der Oberfläche von ca. 100 Å² eine Ladungseinheit zukommt. Das AgBr-Sol hat noch eine kleinere Ladungsdichte (ein Br^- auf ungefähr 400 Å²). Diese Feststellung ist außerordentlich wichtig, denn wenn wir eine gleichmäßige Verteilung der potentialbestimmenden Ionen an der Oberfläche der Solteilchen voraussetzen, kann ohne weiteres ein potentialbestimmendes Ion und sein Gegenion als ein isoliertes Ionenpaar betrachtet werden, das so ähnlich den Assoziations-Dissoziati-

[22]) Težak, B., Arhiv kem. **21**, 96 (1949).

[23]) Verwey E. J. W. und H. R. Kruyt, Z. phys. Chem. **A 167**, 137 (1933).

ons-Gleichgewichten unterliegen muß wie auch die vollkommen freien Ionenpaare in der Tiefe der Lösung. Demzufolge wird ein Gegenion, wenn es die kritische Entfernung $_cd$ erreicht, von dem potentialbestimmenden Ion angezogen, und die Wahrscheinlichkeit, daß diese kritische Entfernung erreicht wird, hängt von Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichten ab. Daraus folgt offensichtlich, daß zwischen der Bildung der Ionenpaare in der Elektrolytlösung und an der Oberfläche der Solteilchen ein korrespondenter Zustand bestehen muß. Wenn in diesem kritischen Zustand bestehende „ausbalancierte" Gleichgewichte gestört werden, wenn also die Assoziations-Dissoziations-Prozesse des Stabilisations-Koagulations-Ionenpaares an der Oberfläche verschieden sind von den analogen Prozessen in der Lösung, erhält das System den ersten Impuls für die Koagulation bzw. Peptisation. Wenn sich die Änderung im Sinne der größeren Assoziations-Wahrscheinlichkeit zwischen den potentialbestimmenden Ionen und Gegenionen abspielt, oder wenn an der Teilchenoberfläche kleinere Ladungsdichte im Verhalten zu der Dichte der Nebenionen in der Lösung besteht, sind die Verhältnisse für die Koagulation günstiger.

Zur Veranschaulichung der zuvor dargelegten Beziehungen dient die Abb. 17. Es handelt sich um ein Diagramm, das auf Grund unserer Versuchsergebnisse mit dem Silberbromid-Sol zusammengestellt ist. Die Ordinate gibt die Logarithmen der Koagulationskonzentration und die Abszisse die Abstände zwischen den entgegengeladenen Ionen an. Die kritischen Entfernungen der einzelnen Gegenionen ($_cd$) sind mit waagrechten Linien bezeichnet. Die Zahl der parallelen Linien entspricht der Valenz des Gegenions. Unter Voraussetzung einer gleichmäßigen statistischen Verteilung der Ionen in der Lösung (punktierte Kurve) sind die Dissoziationsvolumina für ein- und zweiwertige Ionen eingezeichnet. Außerdem sind auch die berechneten Ionenatmosphären durch ausgezogene (nach Debye-Hückel) und gestrichelte Kurve dargestellt.

Unsere Auffassung stimmt überein mit dem Ostwaldschen Standpunkt, daß der allgemeine Zustand der Elektrolytlösung von erstklassiger Wichtigkeit für den Koagulationsprozeß ist, jedoch sind wir überzeugt, daß die Elektrolytlösung allein für alle Erscheinungen, die die Koagulation beeintlussen, nicht verantwortlich sein kann. Der Zustand an der Oberfläche der Solteilchen spielt ebenso eine entscheidende Rolle. Unsere Stellungnahme zu der Ostwaldschen Aktivitäts-Koeffizienten-Theorie haben wir schon veröffentlicht[24]). Seine AK-Sätze $f_k \sim$ konst. und $f_k =$ konst. können, wie er selbst betont, besonders bei hohen Solkonzentrationen bestätigt

[24]) Težak, B., E. Matijević u. K. Schulz, Arhiv kem. **20**, 1 (1948).

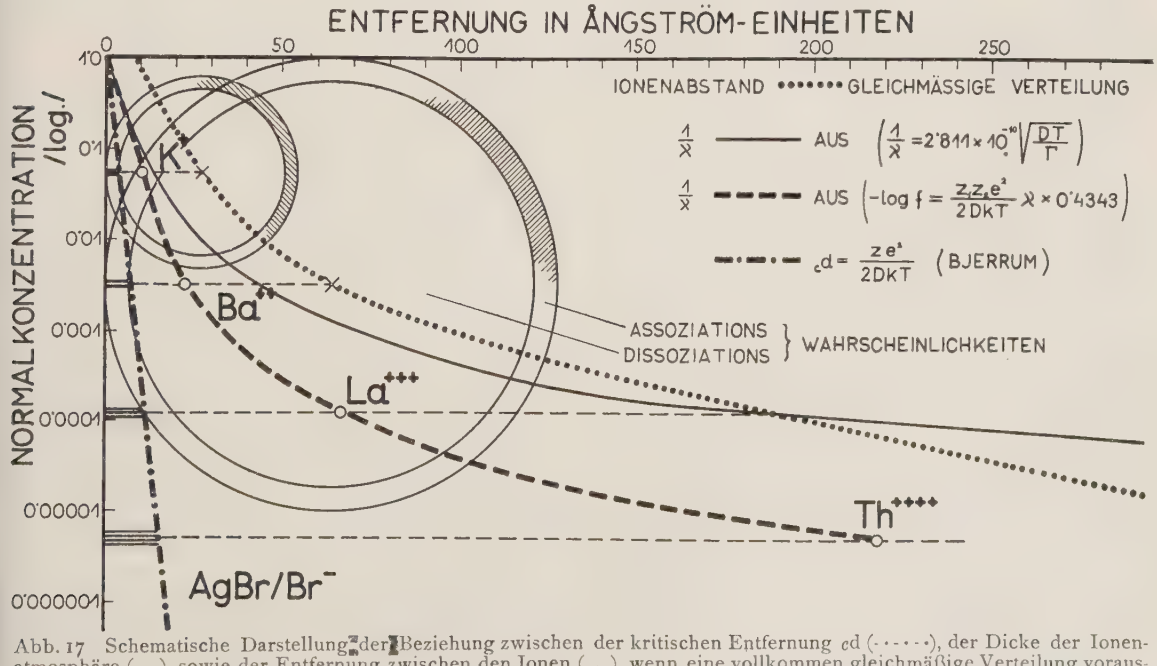


Abb. 17 Schematische Darstellung der Beziehung zwischen der kritischen Entfernung cd (·····), der Dicke der Ionenatmosphäre (---), sowie der Entfernung zwischen den Ionen (...), wenn eine vollkommen gleichmäßige Verteilung vorausgesetzt wird, und den Koagulationswerten (log) der Gegenionen verschiedener Wertigkeiten. Die Kreise stellen die ionalen Verteilungskugeln dar, während die schraffierten Flächen die Coulombschen Anteile des chemischen Potentials des K^+ und Ba^{++} im kritischen Zustand zeigen. Alle Werte sind aus den Versuchsergebnissen mit AgBr-Sol berechnet.

werden, und gerade unter diesen Umständen ist mit einer beträchtlichen Adsorption der Gegenionen an der Soloberfläche zu rechnen. Die Experimente, die den I.A.K.-Satz bestätigen, sind dann nur die Folge einer günstigen Kombination der Adsorptions- und Koagulations-Effekte. Die reine physikalische Deutung des f_k kann nur bei niedrigen Solkonzentrationen wo die Adsorptionserscheinungen verschwindend klein sind, zum Ausdruck kommen. Unsere bisherigen Resultate mit niedrigen Solkonzentrationen, konnten aber die A.K.-Sätze nicht bestätigen, jedoch schließen wir die Möglichkeit nicht aus, daß unter geeigneter Solkonzentration und Ladungsdichte auch die Beziehung f_k = konst. erzielt werden kann.

Von den anderen Theorien soll nur noch die von Verwey und Overbeek in Beziehung zu unseren Anschauungen herangezogen werden. Wir können uns erstens sehr schwer mit dem Gedanken versöhnen, daß die Ladung an der Oberfläche eines Solteilchens mit einer homogen geladenen Platte („verschmierte" Ladung) verglichen werden kann. Bei einer Erkenntnis, daß an der Teilchenoberfläche die einzelnen Ladungen 40 Å und mehr entfernt sind, ist uns die Voraussetzung einer kumulativen Wirkung der Ladung aller potentialbestimmender Ionen kaum annehmbar. Weiterhin ist auch die Rechtfertigung der Einbeziehung der v. d. Waals-Londonschen Kräfte in die Koagulationsproblematik eine Frage, die sicher nicht ohne weiteres zu beantworten ist[25]). Es muß anerkannt werden, daß die mathematischen Ausführungen von Verwey und Overbeek zu interessanten Resultaten geführt haben. Leider gibt es experimentelle Daten, die in direktem Widerspruch zu denen stehen (vgl. unsere Abb. 11 und 12 und die Abb. 33 Seite 132 in der „Theory of the Stability of Lyophobic Colloids"). Zuletzt sei erwähnt, daß diese Autoren bei der Besprechung der Peptisation zu Schwierigkeiten gelangten, die erst unter Einbeziehung weiterer Kräfte zu lösen waren, obwohl wir der Ansicht sind, daß die Peptisation und Koagulation als reversible Prozesse, bei welchen dieselben Faktoren tätig sind, angesehen werden müssen.

Aus unserer Erfahrung müssen bei verschiedenen Fällungssystemen die substantielle Charakteristik der festen Phase, sodann die charakteristischen Reaktionen an der Phasengrenze mit spezieller Rücksicht auf die Bindungsart der potentialbestimmenden Ionen einerseits, als auch der Ionenreaktionen dieser Ionen mit den Gegenionen andererseits in Betracht gezogen werden. Dies alles muß dann in die Beziehung mit den Gleichgewichtsbedingungen ähnlicher Reaktionen der geladenen Ionen in der Lösung gebracht werden. Bei den typischen Elektrolytkoagulationen der lyophoben Sole haben wir einen ausschlaggebenden Einfluß der elektrostatischen Reaktionen, wo besonders die Beziehung der Verteilung der einzelnen an der Oberfläche befestigten Ionen und der freien Ionen in der Lösung zum Ausdruck kommen. Alle diese Ionen bilden Ionenpaare als Resultat eines „ausbalancierten" Gleichgewichtes. Ähnliche und kritische Verteilung der Ionen, die ständig assoziieren und dissoziieren in dem methorischen[26]) Gebiete und in der Lösung, bildet geeignete Gelegenheit zur Entstehung der Konzentrationsunterschiede, und gerade diese Unterschiede geben dann die erste Bedingung für die Koagulation oder Stabilisation der beobachteten Systeme. Demzufolge wird, wenn in dem äußersten Falle eine besonders undichte Verteilung der „freien" Ladung in der Gestalt der potentialbestimmenden Ionen besteht, auch eine viel kleinere kritische Elektrolytkonzentration zur Herbeiführung der Koagulation benötigt.

Wir wollen zuletzt noch betonen, daß wir uns der Tatsache bewußt sind, daß auch unsere Vorstellung über den Koagulationsmechanismus noch nicht als endgültig angesehen werden darf; sie ermöglicht jedoch eine erfolgreiche Erklärung der meisten Versuchsergebnisse, die an den einfachen und gutdefinierten Solen gewonnen wurden. Eine endgültige Kenntnis des Koagulationsmechanismus wird noch sehr viel experimentelle Arbeit einerseits an dem Prozeß der Elektrolytkoagulation der hydrophoben Sole und andererseits an dem Studium der Eigenschaften der Elektrolytlösungen erfordern.

Zusammenfassung

1. Eine kurze Übersicht der wichtigsten Koagulationstheorien wird gegeben.

2. Die Vorteile der Silberhalogenid-Sole, sowie der Meßmethodik mit Solen in statu nascendi für die Erforschung der Koagulationsprobleme werden hervorgehoben.

3. Es werden die verschiedenen Maxima (Konzentrations-, Kristallisations-, Übergangs- und isoelektrische) der allgemeinen Fällungskurve unterschieden.

4. Der Einfluß der Gegenionen-Ladung, der Ionengröße und der Solkonzentration auf die Elektrolytkoagulation der Silberhalogenid-Sole wird dargestellt.

5. Die Anwendbarkeit der Koagulationsmethode zur Bestimmung der komplexbildenden Ionen in Elektrolytlösungen wird an den Beispielen der Thoriumnitrat- und Aluminiumnitrat-Lösungen aufgezeigt.

6. Die Koagulationstheorien von Wo. Ostwald und Verwey und Overbeek werden kritisch betrachtet und eigene Anschauungen über den Mechanismus der Koagulation der hydrophoben Kolloide entwickelt.

[25]) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **88**, 1 (1939); I. Langmuir J. Chem. Phys. **6**, 873 (1938).

[26]) Težak, B., Arhiv kem. **22**, 93 (1950).

Diskussionsbemerkungen:

Hüttig (Graz). Die vorgetragenen Ergebnisse sind auch für die spezielle anorganische Chemie interessant. An einer La $(NO_3)_3$-Lösung wurden keine zeitlichen Veränderungen beobachtet; hier handelt es sich offenbar um eine echte stabile Salzlösung. — Anders ist es bei den wässerigen Lösungen des Al $(NO_3)_3$ und wohl aller anderen Aluminiumsalze. Diese ändern dauernd ihre Eigenschaften. Hier liegen alternde kolloide Lösungen vor. Man darf annehmen, daß das thermodynamische Reaktionsziel der Alterung eine Bildung von Hydrargillit als Bodenkörper ist. Es wäre sehr interessant, einmal den gesamten Alterungsverlauf zu studieren, also von dem Anfangszustand, der einer echten Lösung wohl sehr nahe kommt, bis zur Hydrargillitbildung. Da bei Zimmertemperatur der Gesamtverlauf wohl zu langsam erfolgt, müßten auch bei höheren Temperaturen (allenfalls in Autoklaven) Versuchsreihen angesetzt werden. Auch eine Erweiterung der Untersuchungsmethoden auf elektrische (vgl. die Untersuchungen von Dhar) und optische Prüfungen wäre aufschlußreich. Man kann vermuten, daß die Salze der stärker basischen seltenen Erden, wie etwa das Ce^{III}, Pr und Nd sich analog dem La verhalten, wohingegen die Salze der schwächer basischen seltenen Erdmetalle wie etwa das Yb mehr den kolloiden Charakter der Al-Salze haben könnten.

Hosemann (Berlin). In den Betrachtungen des Vortragenden spielt offensichtlich die Größe der Solpartikel eine entscheidende Rolle. Die quantitative Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreuung derartiger kolloider Systeme liefert bekanntlich die Größe und Größenstatistik dieser Partikel. Da ihre mittlere Elektronendichte in den im Vortrag besprochenen Fällen wesentlich über derjenigen des sie umgebenden Lösungsmittels liegt, ist dieser Streueffekt sicher recht intensiv. Man hat dadurch die Möglichkeit, recht bequem diese Größenstatistik in Abhängigkeit vom Lösungszustand zu bestimmen. Liegen in dieser Richtung schon Untersuchungen vor?

J. L. v. Eichborn (Karlsruhe). Der Herr Vortragende erwähnte, daß ein Ergebnis der systematischen Untersuchungen in Zagreb auch die Gewinnung von Daten der Ionenradien in Wasser sei. Nach einer dem Vortragenden vermutlich bekannten älteren Veröffentlichung von E. J. W. Verwey (Rec. Trav. Chimique Pays-Bas **61**, 127 (1942), die sich mit der Bedeutung von Einzel-Ionenhydratationsenergien für die Theorie der hydrophoben Kolloide befaßte, stand die Ermittlung dieser „Feucht-Radien" im Unterschied zu den „Kristall-Radien" noch auf experimentell unsicheren Füßen. Da eine unabhängige experimentelle Ermittlung der Ionenradien die Kenntnis der Einzel-Ionenhydratationsenergien auf noch sicherere Grundlagen stellen würde und diese Kenntnis auch für theoretische Bearbeitung der Erscheinungen an kation- und anion-grenzflächenaktiven organischen Kolloid-Elektrolyten wertvoll sein dürfte, möchte ich womöglich um nähere Hinweise mit Literaturangaben bitten, welches neue Material zur Kenntnis dieser Daten anorganischer Ionen in wäßriger Lösung zur Verfügung steht?

Zu der bemerkenswerten Feststellung, wie wenige verstreute adsorbierte Ionen an Ag-Halogenid-Teilchen (rd. 1/100 Å²) „Doppelschicht-Effekte" ergeben, möchte ich auf die verblüffende Wirkung von nur wenigen überschüssigen H^+- bzw. wenigen Säureanionen in einem Tropfen Wasser auf dessen spontane Spreittendenz über äußere reine Quecksilberoberflächen nach Burdon (Surface tension and the spreading of liquids Cambridge (2. Aufl. 1948), Trans. Farad. Soc. **33** (1937) 1528) hinweisen. Ich erlaube mir ferner daran zu erinnern, daß nach Grundsätzen der elektrischen Feldtheorie eine „kontinuierliche Doppelschicht" nach außen hin überhaupt keine Feldwirkung ausübt; nur insoweit, wie die Dipolbelegung eine Struktur aufweist, d. h. wörtlich „soweit, wie" die Größenordnung eines Flächengitterparameters einer schachbrettartigen Fleckenverteilung senkrecht zur Dipolschichtebene langt, gibt es vertikale Komponenten der örtlichen elektrischen Felder zwischen den schachbrettartig verteilten Ladungen, welche groß sind gegen die „Bildfeldstärke" der durch Influenz an jeder homogenen Grenzfläche in der Entfernung r auf eine einzelne Ladung e wirkenden „Bildanziehungskraft" $1/4\ \pi\ \varepsilon \cdot e^2/4r^2$ (vgl. Schachbrettfleckentheorie der Beeinflussung der Elektronenabtrennarbeit von fremdatombedeckten Metalloberflächen durch äußere elektrische Felder nach I. A. Bekker, Linford u. a. zit. in der experimentellen Untersuchung von R. Suhrmann u. J. L. v. Eichborn, Z. Phys. **107** (1937)).

Schlußreferat: E. Matijević (Zagreb).

Zu Hüttig: Es stimmt, daß sich die Eigenschaften der $Al(NO_3)_3$-Lösungen ändern; Versuche beim Erwärmen dieser Lösungen nicht über 100° zeigten jedoch, daß diese Systeme nach einer gewissen Zeit unverändert bleiben. Daraus kann man schließen, daß sich ein Komplex bildet, wie es in dem Vortrag erwähnt wurde. Wahrscheinlich könnte man unter extremen experimentellen Bedingungen auch weitere Änderungen der Lösungen mit schließlicher Ausscheidung der kolloiden Phase erzielen.

Zu Hosemann: Das kritische Gebiet der Teilchenradien liegt bei der Koagulation zwischen 50 und 200 mμ, und in diesem Gebiete können wir mit der DQ_T-Methode die ungefähre Größe der Teilchen bequem bestimmen. Innerhalb dieses Gebietes spielen sich alle betrachteten Koagulationseffekte ab und weil das Gebiet ziemlich breit ist glauben wir kaum, daß die Größe der Teilchen von einem typischen Einfluß sein könnte. Die röntgenographische Kleinwinkelmethode könnte man erst bei relativ stabilen Systemen anwenden, das heißt entweder vor den Koagulationseffekten oder nach der Beendigung der Koagulation. Wir sind in erster Reihe an den Einflüssen der Zusammensetzung der verschiedenen Systeme auf die kritischen Effekte der Koagulation interessiert.

Zu Eichborn: Wir müssen hauptsächlich mit Effekten rechnen, die in Verbindung mit der elektrostatischen Wirkung der Elektrolyte stehen. In diesen Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichten spielen vermutlich jene Faktoren eine entscheidende Rolle, welche die „richtige" Ionengröße, die meistens den kristallographischen Radien gleichen wird, charakterisieren. In dieser Hinsicht können nebst anderen Faktoren (wie z. B. die „quasikristalline" Struktur der Elektrolytlösungen oder die Struktur des Grenzgebietes) auch die Vergrößerung der Ionenradien infolge der komplexgebundenen Wassermoleküle eine Rolle spielen. — In neurer Zeit wurden die Ionengrößen in Verbindung mit der Koagulation von H. Basińska (Roczniki chem. **23**, 380 (1949)) bestimmt.

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest

Über den Zusammenhang zwischen Adhäsion und Stabilität disperser Systeme

Von A. Buzágh)*

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 22. September 1951)

Die Stabilität der dispersen Systeme, insbesondere die der Lyosole, ist auch heute noch eine Schwerpunktfrage der Kolloidik. Die verschiedenen Theorien, die sich in den letzten Jahrzehnten entwickelt haben, lehnen sich an verschiedene Prinzipien, je nachdem, welche Variablen für maßgebend bei den Zustandsänderungen der dispersen Systeme betrachtet werden. Es sind unter diesen Theorien sowohl rein physikalische, wie rein chemische zu finden, und es gibt auch solche, die die physikalischen und chemischen Prinzipien in sich vereinigen. Eine jede Theorie setzt aber gewisse Kraftwirkungen zwischen den Teilchen voraus. Man hat seit jeher angenommen, daß zwischen den Solteilchen verschiedene Kraftwirkungen, im allgemeinen Anziehungs- und Abstoßungskräfte, bestehen, die die Zustandsänderungen und somit die Stabilität der Sole in verschiedenem Maße beeinflussen. Es ließ sich aber auf Grund der früheren Untersuchungen nicht entscheiden, ob z. B. bei der Elektrolytkoagulation der Sole Abstoßungskräfte verschwinden und anstatt dieser gewisse Anziehungskräfte zwischen den Teilchen wirksam werden, oder diese beiden Kraftwirkungen bereits in den stabilen Solen — nur in anderem Maße — wirksam sind.

Die Entscheidung dieser Frage verzögerte sich wegen des Mangels an einer zuverlässigen Methode, mit der sich die Kraftwirkungen zwischen den Solteilchen bestimmen lassen.

Es bedeutete in dieser Beziehung einen gewissen Fortschritt, als der Verfasser vor mehreren Jahren eine einfache Methode ausgearbeitet hat, mit der sich die Adhäsion von Teilchen mikroskopischer Größe an Wänden bestimmen läßt[1]). Die Methode beruht auf dem Messen der Haftzahl, bzw. des Abreißwinkels. Sie gestattet die verschiedenen Variablen festzustellen, die für die Adhäsion maßgebend sind. Es ließ sich feststellen, daß die Adhäsion dem Wesen nach auf der Wechselwirkung der Adsorptionsschichten beruht und keine Massenwirkung ist. So sind alle diejenigen Einwirkungen, die die Struktur der Adsorptionsschichten beeinflussen, auch für die Adhäsion maßgebend.

Wesentlich ist ferner die Feststellung, daß die Adhäsion — obwohl sie sich im allgemeinen in breitem Bereiche verändern läßt und in manchen Fällen sehr kleine Werte zeigt — immer positiv ist; man kann also eine unmittelbare Abstoßung bei dem Messen der Haftzahl oder des Abreißwinkels niemals beobachten. Der Wert des Abreißwinkels kann sehr klein sein, er ist aber immer größer als Null.

Es verlangt bereits diese Tatsache eine Revision unserer Vorstellungen über die Kraftwirkungen zwischen den Solteilchen und damit über die Beziehungen zwischen den Kraftwirkungen und Stabilität disperser Systeme.

Der jeweilige positive Wert der Adhäsion schließt freilich noch nicht aus, daß innerhalb sehr kleiner Abstände zwischen den Teilchen anstatt der positiven Adhäsion eine Abstoßung auftreten kann. Es taucht die Frage auf, ob sich zwischen den Teilchen oder zwischen den haftenden Teilchen und der Haftwand Abstoßungskräfte und Anziehungskräfte in ähnlicher Weise superponieren, wie dies bei den Ionen und Molekeln bekanntermaßen angenommen wird. Dies ist übrigens gleichbedeutend damit, ob man bezüglich der Kraftwirkungen zwischen den Solteilchen, bzw. zwischen den haftenden Teilchen und der Haftwand einen Potentialverlauf mit Vorzeichenänderung und mit Maximum oder Minimum annehmen darf, derart, wie dies bei den interionalen, intermolekularen und bei den Adsorptionskräften berechtigt ist.

Diese Frage hat vor mehreren Jahren Freundlich, Hamaker und Verwey[2]) aufgeworfen, theoretisch eingehend behandelt und die drei charakteristischen Zustände der kolloiddispersen Systeme, den

*) Angemeldet als Vortrag auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. September 1951.

[1]) Buzágh, A., Kolloid-Z. **47**, 370 (1929); **51**, 105, 230 (1930).

[2]) Freundlich, H., Thixotropy, (Paris 1936); Hamaker, Rev. Trav. chim., **55**, 1015 (1936); **56**, 1 (1937); Vorwey u. Overbeck, Theory of the Stability of Lyophobic Sols, Elsevier Publ. Co., (Amsterdam 1948).

Solzustand, den thixotropen Zustand und den unstabilen Sol- bzw. Gelzustand mit derartigen Potentialkurven sehr plausibel erklärt. Es sind allerdings die Grundlagen dieser theoretischen Untersuchungen von ziemlich hypothetischem Charakter; die Berechnungen entbehren der unmittelbaren experimentellen Beweise, die die Annahme einer Superposition der Anziehungs-Abstoßungskräfte berechtigen.

Die hier anzuführenden Untersuchungen hatten den Zweck, auf experimentellem Wege festzustellen, ob man überhaupt mit einem mit dem Teilchenabstand veränderlichen Potential der Kraftwirkungen zwischen den Solteilchen zu rechnen hat.

Es war der erste Schritt in dieser Beziehung, als dem Verfasser gelungen war, die mechanische Deformierbarkeit der Adsorptionsschichten experimentell zu beweisen. Läßt man plättchenförmige Glasteilchen in wässeriger Suspension orientiert, also parallel zueinander absetzen, so erhält man ein Sediment vom bestimmten Volumen. Wird das Sediment zentrifugiert, so nimmt sein Volumen ab; nach Aufhören des Zentrifugierens stellt sich aber das Sedimentvolumen auf seinen ursprünglichen Wert zurück. Es ließ sich ferner feststellen, daß das Sedimentvolumen und seine reversible Zusammendrängbarkeit im Wasser größer ist als in Lösungen von koagulierend wirkenden Elektrolyten. Die Dicke der Flüssigkeitsschichten zwischen den Teilchen und ihre Deformierbarkeit ist somit mit der Art und Konzentration der jeweils anwesenden Adsorbentien veränderlich. Die Dicke der zwischen den Teilchen vorhandenen Flüssigkeitsschichten (Adsorptionsschichten oder Lyosphären) entspricht dem Abstand, in dem zwischen den Teilchen schon eine Abstoßung gegenüber der äußeren Kraftwirkung, der Gravitationskraft oder der Zentrifugierungskraft auftritt. Diese Repulsion kann freilich durch den einfachen mechanischen Widerstand der Flüssigkeitsschichten verursacht sein.

Diese experimentelle Feststellung hat den Verfasser zu dem Gedanken geführt, die spezifische Adhäsion — d. h. die pro Oberflächeneinheit geordnete Adhäsion — in Abhängigkeit von der Entfernung zwischen den haftenden Flächen zu messen. Wenn auch eine solche Methodik nur relative Werte festzustellen gestattet, so ist es schon möglich, damit über den Verlauf der vorausgesetzten Potentialkurve wenigstens ein gewisses Bild zu erhalten.

Die spezifische Adhäsion läßt sich mit der erwähnten Methode ohne Schwierigkeit bestimmen; die genaue Messung der Entfernung zwischen den haftenden Oberflächen ist aber noch immer ein ungelöstes Problem. Infolgedessen hat der Verfasser ein indirektes Verfahren verwendet, das auf dem folgenden Prinzip beruht.

Es wurde bereits früher festgestellt, daß die spezifische Adhäsion von der Größe der haftenden Teilchen abhängig ist. Dies wurde damit erklärt, daß die Adsorptionsschichten zwischen den haftenden Flächen durch Teilchen von verschiedener Größe in verschiedenem Maße deformiert werden. Dies ist wiederum gleichbedeutend damit, daß die auf die Haftwand abgesetzten Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Größe in verschiedenen Abstand zu der Haftwand gelangen. Die größeren Teilchen befinden sich in kleinerer, die kleineren sind in größerer Entfernung von der Oberfläche der Haftwand (z. B. Quarzteilchen an Quarzplatte). Wird somit die Adhäsion mit Teilchen von verschiedener Größe gemessen, so lassen sich aus den erhaltenen Versuchsergebnissen weitgehende Schlußfolgerungen auf die Abhängigkeit der Kraftwirkungen von der Entfernung zwischen den haftenden Flächen, und somit auch auf den Verlauf der Potentialkurven ziehen.

Es seien im folgenden einige typische Fälle angeführt. Vor allem werden zwei extreme Fälle besprochen, die für aus Ionen bestehende Adsorptionsschichten charakteristisch sind. Der erste Fall bezieht sich auf stark aufgeladene Oberflächen, der zweite auf vollkommen entladene, also isoelektrische Oberflächen. Diese Zustände lassen sich insbesondere mit Quarz leicht verwirklichen. Die reine Quarzoberfläche besitzt im Wasser eine starke Ladung, sein elektrokinetisches Potential ist verhältnismäßig sehr groß. Dementsprechend ist die Adhäsion des Quarzes in reinem Wasser sehr klein, einige Zehntel Dyn/cm^2. Mit Quarz läßt sich auch die isoelektrische Oberfläche leicht verwirklichen: nämlich mit Lösungen von Salzen mehrwertiger Kationen, z. B. mit Aluminium- oder Thoriumsalzlösungen entsprechend kleiner Konzentration.

Die Versuchsergebnisse bezüglich dieser zwei extremen Fälle sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse sind die Werte der Teilchengröße in μ, auf der Ordinatenachse die Werte der spezifischen Adhäsion in Dyn pro cm^2 aufgetragen. Die untere Kurve bezieht sich auf rein

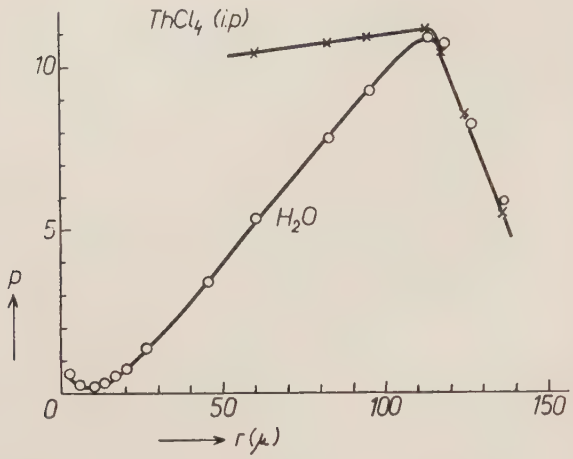


Abb. 1 Die spezifische Adhäsion der Quarzteilchen in Abhängigkeit der Teilchengröße in Wasser und in Thoriumchloridlösung von 0,005 Millimol Konzentration

wässerige Quarzsuspensionen, die obere auf isoelektrische Suspensionen. Die letzteren wurden mit Thoriumchloridlösung entsprechender Konzentration dargestellt. Bei der der unteren Kurve entsprechenden Versuchsreihe besitzen also die haftenden Flächen eine dicke elektrische Doppelschicht; bei der zweiten Versuchsreihe ist dagegen keine Doppelschicht vorhanden.

Man sieht, daß der Charakter der zwei Kurven ganz verschieden ist. In Anwesenheit einer dicken, diffusen Doppelschicht durchläuft die spezifische Adhäsion ein Minimum, das bei verhältnismäßig kleiner Teilchengröße — etwa bei 8 10μ — auftritt. Dann nimmt die Adhäsion bis zu einem Maximum zu, um schließlich wieder steil abzufallen.

Beim isoelektrischen Quarz (obere Kurve) ist zunächst auffallend, daß die Adhäsionswerte von Anfang an viel größer sind als bei den rein wässerigen Suspensionen. Die Teilchen mit der Größe von unterhalb $40—50\mu$ reißen überhaupt nicht von der Haftwand ab. Das ist die Erklärung dafür, daß die Adhäsionswerte für kleinere Teilchengrößen in der Abb. nicht aufgetragen sind. Die aus den meßbaren Adhäsionswerten konstruierte Kurve besteht — wie zu ersehen — aus einem langsam ansteigenden, fast horizontalen und aus einem steil absteigenden Ast. Die Kurve ist also gleichfalls eine Maximum-Kurve. Auffallend ist, daß das Maximum und der absteigende Ast der beiden Kurven vollkommen aufeinander liegen.

Es ist zu betonen, daß man mit anderen elektrokratischen Stoffen, wie z. B. mit Kalzit, Arragonit, Barit etc. ganz ähnliche Kurven erhält; es bestehen nur in den Zahlenwerten Unterschiede. Die zwei Kurventypen sind also nicht spezifisch, nicht mit der Stoffart veränderlich, sondern für den elektrischen Zustand der haftenden Oberflächen, richtiger für die Struktur der elektrischen Doppelschicht charakteristisch.

Der Verlauf dieser Kurven läßt sich folgendermaßen erklären:

An der Quarzoberfläche entsteht in reinem Wasser — wie bereits erwähnt — eine dicke und somit leicht deformierbare diffuse Doppelschicht. Diese Schicht wird bereits durch die kleinen Teilchen gewissermaßen deformiert; diese geringe Deformation genügt aber bereits, damit die zwei Adsorptionsschichten der einander gegenüberstehenden Oberflächen ineinander so tief eintauchen können, daß dadurch die äußere Ionenwolke für die beiden Oberflächen gemeinsam wird. Dies verursacht eben die positive, jedenfalls sehr geringe Adhäsion. Mit zunehmender Teilchengröße wird die Deformation der Adsorptionsschichten immer größer, die haftenden Oberflächen und zugleich die Ionenschichten der inneren Beladung nähern sich einander immer stärker. Demzufolge kommt auch die Abstoßungskraft zwischen den inneren Schichten immer stärker zur Geltung. Die beiden inneren Ladungsschichten sind ja von gleichem Vorzeichen, nämlich negativ. Diese Abstoßung kommt in der geringen, aber ausgesprochenen Abnahme und in dem kleinen Minimum der spezifischen Adhäsion zum Ausdruck. Diese Deformation der Adsorptionsschichten durch kleine Teilchen ist aber sehr gering, dadurch wird die Struktur der diffusen elektrischen Doppelschichten nicht allzu sehr zerstört.

Bei größeren Teilchen wird immer mehr auch die innere Ionenwolke deformiert, und zwar in umso größerem Maße, je größer, also je schwerer die Teilchen sind, die man auf die Haftwand absetzen läßt. Infolgedessen kommen die Teilchen näher und näher an die Oberfläche der Haftwand, die spezifische Adhäsion nimmt zu. Diese Wirkung kommt in dem ansteigenden Ast der P, r-Kurve zum Ausdruck.

Diese letztere Wirkung nimmt bis zu einem bestimmten Wert der Teilchengröße zu, dann tritt aber wieder eine Abnahme der Adhäsion auf, wie dies der absteigende Ast der P, r-Kurve zeigt. Dieser letztere Effekt ist offenbar damit zu erklären, daß in diesem Gebiete mit zunehmender Teil-

chengröße eine zunehmende Abstoßungswirkung auftritt, die die Adhäsion verkleinert. Diese Abstoßung kommt dadurch zustande, daß der Abstand zwischen den haftenden Oberflächen mit zunehmender Teilchengröße infolge der Zunahme der deformierend wirkenden Teilchenschwere immer kleiner wird.

Es lassen sich somit bei dem stark aufgeladenen Quarz drei Zonen in der Veränderung der spezifischen Adhäsion mit der Zunahme der Teilchengröße unterscheiden: I. Zone: eine in geringem Maße zunehmende abstoßende Wirkung und geringe Abnahme der Adhäsion; II. Zone: starke Zunahme der Adhäsion; III. Zone: starke Zunahme der abstoßenden Wirkung, eine starke Abnahme der Adhäsion.

Der Verlauf der dem isoelektrischen Zustand entsprechenden Kurve ist folgendermaßen zu erklären. Im isoelektrischen Zustand ist die Adsorptionsschicht sehr dünn, schwer deformierbar. Dementsprechend ändert sich die spezifische Adhäsion bis zu einem bestimmten Wert nur sehr wenig mit Zunahme der Teilchengröße. Es bleibt also die I. und II. Zone aus. Oberhalb einer bestimmten Teilchengröße tritt aber auch hier eine abstoßende Wirkung auf, die in ganz gleicher Weise, wie oben, mit der tiefgreifenden Deformation der Adsorptionsschicht zu erklären ist. Bemerkenswert ist, wie bereits oben erwähnt, das gemeinsame Maximum und der gemeinsame absteigende Ast dieser und der für das reine Wasser gültigen Kurve. Diese Tatsache spricht dafür, daß diejenige Entfernung, bzw. Schichtdicke, innerhalb deren bereits die starke abstoßende Wirkung zwischen den haftenden Oberflächen auftritt, unabhängig von dem übrigen Aufbau der Adsorptionsschicht ist.

Es sei nun die Frage diskutiert, wie sich die Verhältnisse in dem Zwischengebiet, also bei der weniger stark aufgeladenen Oberfläche gestalten. Zur Veränderung der Aufladung des Quarzes ist ein beliebiger Elektrolyt geeignet. Diesmal werden nur die mit Bariumchlorid ausgeführten Versuche angeführt; es sei aber betont, daß die mit anderen Elektrolyten erhaltenen Versuchsergebnisse von gleichem Charakter sind.

Die Salze von ein- und zweiwertigen Kationen vergrößern die Adhäsion des Quarzes in Abhängigkeit von ihrer Konzentration entsprechend den in Abb. 2 dargestellten Kurven.

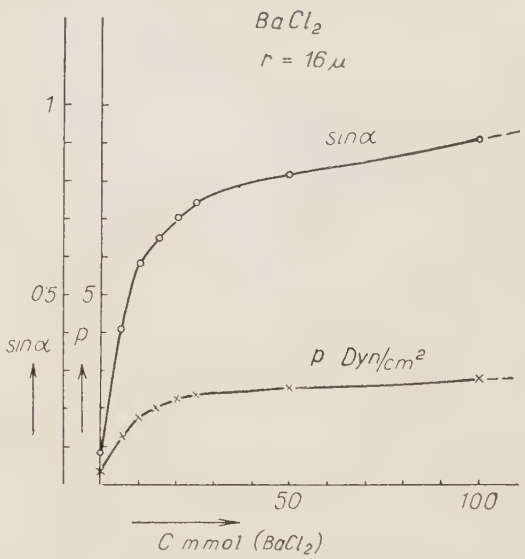


Abb. 2 Die Änderung der Sinus-Werte des Abreißwinkels und die der spezifischen Adhäsion in Bariumchloridlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration

Mit der oberen Kurve wird die Änderung der Sinus-Werte des Abreißwinkels und mit der unteren die der spezifischen Adhäsion in Abhängigkeit von der Bariumchloridkonzentration dargestellt.

Werden solche Messungen mit Teilchen verschiedener Teilchengröße ausgeführt, so erhalten wir die in der Abb. 3 dargestellte

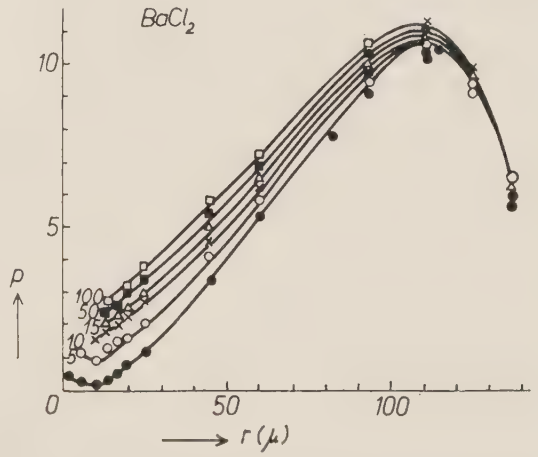


Abb. 3 Die spezifische Adhäsion der Quarzteilchen von verschiedener Teilchengröße in Bariumchloridlösungen verschiedener Konzentration

Kurvenschar, wo auf der Abszissenachse die Werte der Teilchengröße und auf der Ordinate die der spezifischen Adhäsion aufgetragen sind. Die einzelnen Kurven beziehen sich also auf verschiedene Konzentrationen des Bariumchlorids. Es ist zu ersehen — wie dies bereits aus der Abb. 2

folgt —, daß die Kurven umso höher verlaufen, je größer die Konzentration des Bariumchlorids ist. In dem Charakter der Kurven läßt sich nur bei den kleinen Teilchen ein Unterschied feststellen, und zwar in dem Sinne, daß mit Zunahme der Elektrolytkonzentration das Minimum verschwindet. Dies sieht man deutlicher in der Abb. 4, in die nur die Werte für kleinere Teilchen in größerem Maßstabe aufgetragen sind.

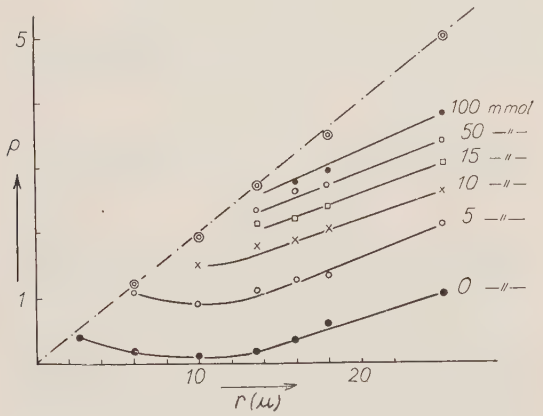


Abb. 4 Die spezifische Adhäsion der Quarzteilchen von kleiner Teilchengröße

Die schräge Gerade stellt diejenigen Grenzwerte der spezifischen Adhäsion dar, oberhalb deren die Teilchen von der auf der Abszisse angegebenen Größe nicht mehr abreißen, deren Abreißwinkel also gerade 90° ist. Diese Gerade wurde aus den experimentellen Ergebnissen durch Extrapolation bestimmt und sie gestattet für jede spezifische Adhäsion die maximale Teilchengröße zu bestimmen, bei der noch ein vollständiges Haften, also noch kein Abreißen zu beobachten ist.

Aus der Kurvenschar in Abb. 3 sieht man, daß die einzelnen Kurven von demselben Charakter sind und das Maximum bei jeder Kurve bei ein und derselben Teilchengröße auftritt.

Aus allen diesen experimentellen Ergebnissen folgt, daß mit der Zunahme der Bariumchloridkonzentration, also mit der Abnahme der Ladung und der Schichtdicke, die I. Zone immer mehr verschwindet und nur die II. und III. Zone verbleibt. Es sprechen auch diese letzteren Ergebnisse dafür, daß die für die III. Zone charakteristische abstoßende Wirkung nur innerhalb einer bestimmten Entfernung auftritt und unabhängig von dem Aufbau der elektrischen Doppelschicht ist.

Es sei hier nur kurz erwähnt, daß man ganz ähnliche Verhältnisse nicht nur bei den wässerigen, sondern auch bei alkoholischen Quarzsuspensionen findet, wie dies aus Abb. 5 hervorgeht. Bis zu einer bestimmten Teilchengröße ändert sich die spezifische Adhäsion nicht wesentlich, dann kommt die Zone der stark zunehmenden Adhäsion und schließlich der für die Repulsion charakteristische absteigende Ast.

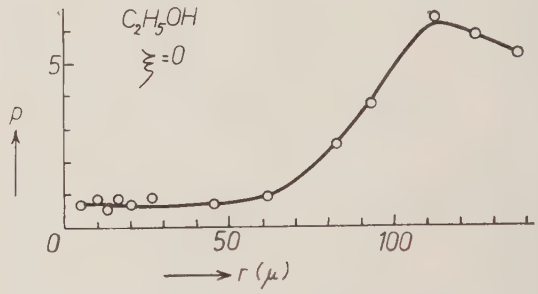


Abb. 5 Die spezifische Adhäsion von Quarzteilchen verschiedener Teilchengröße in 96 proz. Alkohol im isoelektrischen Punkt

Die angeführten Versuchsergebnisse kann man folgenderweise zusammenfassen. Wenn Teilchen mikroskopischer Größe zur Oberfläche eines festen Körpers in entsprechend kleine Entfernung gelangen, tritt immer eine positive Adhäsion auf. Die Adhäsion wird vor allem von der elektrischen Aufladung der Oberflächen beeinflußt; es besteht eine Reziprozität zwischen diesen zwei Größen. Die spezifische Adhäsion ist unter sonst gleichen Bedingungen veränderlich mit dem Teilchenabstand, bzw. abhängig von der Strukturänderung der Adsorptionsschichten. Die mechanische Deformation der Adsorptionsschichten, gleichbedeutend mit Änderungen des Abstandes zwischen den haftenden Oberflächen, kann je nach dem eine Zunahme, wie eine Abnahme der Adhäsion verursachen. Man ist also berechtigt, neben der Anziehungswirkung eine mit der Teilchenentfernung variierende Abstoßung anzunehmen, die der positiven Adhäsion entgegenwirkt, somit die Adhäsion verringert.

Es taucht nun die Frage auf, in welchem Maße die besprochenen Effekte in der Stabilität der dispersen Systeme und in ihrer Änderung, vor allem in der Koagulation, zum Ausdruck gelangen.

Um diese Frage zu prüfen, wurde die Koagulation von homodispersen Quarzsuspensionen untersucht. Es wurden die Koagulationswerte von Elektrolyten in Bezug

auf Quarzsuspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades bestimmt. Diese Bestimmungen wurden durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit ausgeführt. Es ist nämlich bekannt, daß die Geschwindigkeitskurven der Sedimentation von homodispersen Suspensionen so lange einen linearen Verlauf zeigen, wie keine Koagulation auftritt. Sobald die Teilchen während der Sedimentation koagulieren, läuft die Geschwindigkeitskurve durch einen Inflexionspunkt, sie erhält einen S-förmigen Charakter. Es läßt sich somit aus einer Meßreihe der Koagulationswerte diejenige kleinste Konzentration des Koagulators bestimmen, bei der die Koagulation gerade eben auftritt.

Bei solchen Messungen hat sich vor allem herausgestellt, daß der Koagulationswert von Salzen mit ein- und zweiwertigen Kationen — wie z. B. Bariumchlorid — mit der Zunahme der Teilchengröße der sedimentierenden Suspensionen sehr steil zunimmt. Bei den hochdispersen, praktisch nicht oder nur sehr langsam sedimentierenden Suspensionen ist der Fall umgekehrt; die Koagulationswerte nehmen mit zunehmendem Dispersitätsgrad zu.

Die Zunahme der Koagulationswerte mit zunehmender Teilchengröße der groben Suspensionen ist so steil, daß sich oberhalb einer bestimmten Teilchengröße überhaupt keine Koagulation beobachten läßt. In der Abb. 6 zeigen die schwarzen Punkte, also die Punkte des rechten Astes, die Koagulationswerte in Bezug auf die sedimentierenden und die Punkte des linken Astes die Koagulationswerte in Bezug auf die nicht sedimentierenden Suspensionen. Bei diesen letzteren wurden die Koagulationswerte nicht durch Sedimentation, sondern mit der üblichen einfachen Flockungsmethode bestimmt.

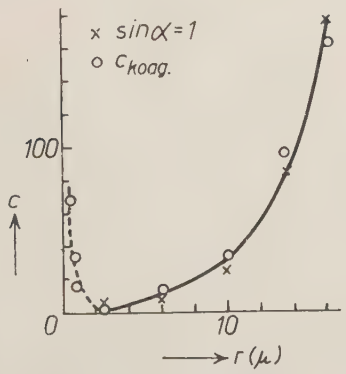


Abb. 6 Die Koagulationswerte des Bariumchlorids für Quarzsuspensionen mit verschiedener Teilchengröße

Die aus den Koagulationswerten konstruierte Kurve durchläuft also bei einer Teilchengröße von etwa 1—2μ ein Minimum. Auffallend ist der sehr kleine Wert des Minimums. Diese Suspensionen sind also sehr instabil, sie koagulieren schon in fast reinem Wasser. Sowohl nach rechts wie nach links nimmt die Stabilität zu. Die Stabilität der sedimentierenden Suspensionen nimmt demnach mit zunehmender Teilchengröße zu und die der nicht sedimentierenden, hochdispersen Suspensionen nimmt mit zunehmender Teilchengröße ab, bei den letzteren Systemen haben wir somit den für die Kolloidlösungen charakteristischen Fall vor uns; die Koagulationswerte sind um so größer, je größer der Dispersitätsgrad ist.

Vergleichen wir nun die bei den sedimentierenden Suspensionen bestimmten Koagulationswerte mit denjenigen Konzentrationen des Bariumchlorids, bei denen der Abreißwinkel gerade 90° ist, also mit denjenigen Grenzkonzentrationen, oberhalb deren die Adhäsion bereits so groß ist, daß sich die Teilchen von der Haftwand nicht abreißen. Diese Werte sind in der Abb. 6 mit x eingezeichnet. Man sieht, daß diese Werte mit den unmittelbar bestimmten Koagulationswerten befriedigend übereinstimmen. Dies bedeutet, daß bei der Koagulation der Suspensionen die Wirkung der Adhäsion in der Tat zur Geltung gelangt, jedoch nur dann, wenn die Teilchengröße einen bestimmten Wert nicht übertrifft. Sind nämlich die Teilchen sehr groß, dann tritt auch bei großen Konzentrationen des Koagulators keine Koagulation auf. Die Teilchen der sehr groben Suspensionen setzen sich bei der Sedimentation voneinander getrennt ab, sie können sich infolge ihres verhältnismäßig großen Gewichtes nicht zusammenballen.

Andererseits läßt sich auch feststellen, daß in der Koagulation der Suspensionen die anderen, oben besprochenen Effekte der Adhäsion nicht zur Geltung gelangen. Es kommt weder die Zunahme der Adhäsion mit zunehmender Teilchengröße, noch sein Maximum zum Ausdruck, und was vielleicht das Wichtigste ist, es kommt nicht zum Ausdruck die repulsive Wirkung. Es wird die Stabilität der Suspension in jedem Falle nur durch die positive Adhäsion, durch ihren größeren oder kleineren Wert, aber niemals durch irgendwelche abstoßende Wirkung bestimmt. Es läßt sich aber auch nicht erwarten, daß diese letzteren Wirkungen bei

den sedimentierenden Suspensionen eine wesentliche Rolle spielen sollen; sie treten ja nur dann auf, wenn die Teilchen auf eine Wand absetzen und sie mit ihrem Gewicht die Adsorptionsschichten stark deformieren und infolgedessen der Haftwand entsprechend nahe gelangen. Diese Wirkungen können für manche Eigenschaften der konzentrierten Systeme, wie für die rheologischen Eigenschaften der Sedimente und Gele von maßgebender Bedeutung sein, die Stabilität, bzw. die Koagulation der Suspensionen von frei sedimentierenden Teilchen wird aber nur durch die positive Adhäsion beeinflußt. Es kann jedenfalls bei den großen Teilchen die Schwerkraft und bei den sehr kleinen Teilchen die Brownsche Bewegung der Adhäsion entgegenwirken und somit die Koagulation verzögern. Der linke Kurvenast auf der Abb. 6 bezieht sich auf solche Systeme, deren Teilchen sich schon in Brownscher Bewegung befinden. Es muß somit nicht der Schwerkraft, sondern der Brownschen Bewegung zugeschrieben werden, daß die Stabilität dieser hochdispersen Systeme mit der Zunahme des Dispersitätsgrades — wie dies in der Zunahme der Koagulationswerte zum Ausdruck gelangt — zunimmt.

Die Wirkung der Brownschen Bewegung läßt sich übrigens auch unmittelbar beobachten. Läßt man auf die Wand einer geeigneten Quarzkammer die Teilchen einer feinen Quarzsuspension sedimentieren und dreht man die Kammer um, dann läßt sich beobachten, daß sich die Teilchen in einer heftigen Wirbelbewegung befinden; sie können sich bis zu einem gewissen Abstand von der Haftwand entfernen, ohne sich von der Wand abzureißen. Das Herunterfallen tritt nur dann ein, wenn die Teilchen in vertikaler Richtung einen entsprechend großen Stoß bekommen und somit in so große Entfernung von der Wand gelangen, daß die Adhäsion schon unwirksam ist. Von einer abstoßenden Wirkung, die von der Oberfläche herrührt, kann aber keine Rede sein. Es tritt immer eine positive Adhäsion auf, deren koagulierende Wirkung durch die thermische Bewegung der Teilchen verringert werden kann. Je kleiner die Adhäsion ist, in um so größerem Maße gelangt die Wirkung der thermischen Bewegung zur Geltung, um so größer ist die Stabilität des Sols.

Die hier angeführten Ergebnisse ergeben weitgehende experimentelle Stützen zu der von Wolfgang Ostwald und vom Verfasser vertretenen Anschauung über die Stabilität disperser Systeme. Bereits vor vielen Jahren haben wir vermißt, daß in den früheren Theorien der Stabilität disperser Systeme die Rolle des Dispersionsmittels allzu wenig beachtet wurde. Im Mittelpunkt der Betrachtung stand immer der disperse Anteil, obwohl viele experimentelle Tatsachen dafür sprechen, daß für die Stabilität der dispersen Systeme das Dispersionsmittel und der disperse Anteil von gleicher Bedeutung ist. Die Stabilität der Sole wird nicht oder nicht nur durch die abstoßende Wirkung der Coulombschen oder anderer Abstoßungskräfte bestimmt, sondern vielmehr durch die Fähigkeit, in welchem Maße sich der disperse Anteil in das Dispersionsmittel strukturmäßig einbauen und mit ihm ein einheitliches, harmonisches System bilden kann. Diese Voraussetzung wird durch die Struktur der Adsorptionsschichten an der Teilchenoberfläche bedingt. Je vollkommener die Kontinuität zwischen den dispersen Teilchen und dem Dispersionsmittel ist — was eben durch den diffusen Charakter der Adsorptionsschichten bedingt wird —, um so größer ist die Stabilität des Systems. Eine solche Kontinuität kann durch verschiedene Adsorptionsschichten zustande kommen: durch diffuse elektrische Doppelschicht, durch Lyosphären und durch aus verschiedenen Molekeln bestehende Solvathüllen.

Das Gesagte sei zum Schluß dadurch ergänzt, daß die Adhäsion — wie dies aus den angeführten Versuchsergebnissen weitgehend hervorgeht — dem Wesen nach offensichtlich gleichfalls eine Frage der diffusen Struktur der Adsorptionsschichten, also eine der Kontinuität zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel ist. Das ist eben ein wesentlicher Punkt bei den Zusammenhängen zwischen der Adhäsion und der Stabilität der dispersen Systeme.

Zusammenfassung

1. Es wird die Adhäsion von homodispersen Quarzsuspensionen mit der Abreißwinkelmethode in Abhängigkeit von der Teilchengröße gemessen.

2. Die spezifische Adhäsion der elektrisch aufgeladenen Quarzteilchen ändert sich mit zunehmender Teilchengröße entsprechend einer Minimum-Maximum-Kurve. Beim isoelektrischen Quarz tritt nur ein Maximum mit steil absteigendem Ast auf. Das Maximum und der absteigende Ast dieser zwei verschiedenen Kurven fallen zusammen.

3. Es wird die Änderung der spezifischen Adhäsion mit der Änderung der Teilchengröße durch die verschieden starke Deformation der Adsorptionsschichten erklärt. Ist die Adsorptionsschicht

dick, sehr diffus, wie dies bei den stark aufgeladenen Teilchen der Fall ist, so ruft eine kleine Deformation eine kleine Abnahme, eine mittlere Deformation eine starke Zunahme und schließlich eine sehr starke Deformation wieder eine Abnahme der Adhäsion hervor. Bei isoelektrischen Teilchen zeigt sich nur die mittlere und die dritte Zone. Die dritte Zone, also die starke Abnahme der Adhäsion mit zunehmender Teilchengröße, wird auf eine Abstoßungswirkung zurückgeführt.

4. Parallel mit diesen Messungen wird die Stabilität der homodispersen Quarzsuspensionen untersucht. Es werden die Koagulationswerte des Bariumchlorids für die Suspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades bestimmt.

5. Die Koagulationswerte ändern sich mit der Teilchengröße entsprechend einer Minimumkurve. Das Minimum der Stabilität tritt bei der Teilchengröße auf, unterhalb deren die Teilchen eine wesentliche Brownsche Bewegung zeigen. Oberhalb dieser Teilchengröße stimmen die Koagulationswerte mit denjenigen Bariumchloridkonzentrationen überein, oberhalb deren der Abreißwinkel größer als 90° ist, die Teilchen also nicht mehr abreißen.

6. Es wird gezeigt, daß für die Stabilität der dispersen Systeme immer nur die positive Adhäsion, ihre Änderung in positivem oder negativem Sinne maßgebend ist. Die Wirkung irgendwelcher Abstoßung kommt in der Änderung der Stabilität nicht zum Ausdruck. Bei den gröberen Suspensionen ist die Schwerkraft und bei den feindispersen Suspensionen ist die Brownsche Bewegung derjenige Faktor, der der Adhäsion entgegenwirkt und somit die Koagulation verhindert.

7. Es wird auf die wesentliche Rolle des Dispersionsmittels und auf die enge Beziehung zwischen der Struktur der Adsorptionsschichten der Adhäsion und der Stabilität disperser Systeme hingewiesen.

Aus dem Biochemischen Institut der Universität Leiden, Holland

Neuere Untersuchungen über Koazervate von Seifen*)

Von H. L. Booij (Leiden)

mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Oktober 1951)

I. Einleitung

Vor ungefähr fünfzehn Jahren begann Bungenberg de Jong[1]) mit seinen Untersuchungen über Koazervate von Seifen und Phosphatiden. Vorher hatte er sich beim Studium der Phosphatide hauptsächlich auf den Einfluß von Elektrolyten beschränkt. Diese Experimente waren sehr wertvoll für eine eventuelle Lösung des Permeabilitätsproblems und haben ihn zu seiner „Komplextheorie der Permeabilität“[2]) geführt. Es wurde bereits erkannt, daß gewisse Nichtelektrolyte wie Fette, Öle, Sterine usw. bei der Bildung von Phosphatidsystemen eine Rolle als Kohäsionsvermittler spielen. Deshalb wurde damals mit einem systematischen Studium des Einflusses der organischen Nichtelektrolyte auf diese kolloiden Systeme begonnen.

Das Oleatkoazervat erwies sich als ein sehr brauchbares Objekt für seine Experimente. Wenn man zu einer Oleatlösung eine konzentrierte Lösung von KCl fügt, nimmt man in kurzer Zeit eine Entmischung in zwei Schichten wahr. Die obere Schicht enthält praktisch die ganze Menge Oleat. Viele organische Nichtelektrolyte haben einen starken Einfluß auf das Volumen der Konzervatschicht (kolloidreiche Schicht). In Abb. 1 sind die Einflüsse verschiedener Al-

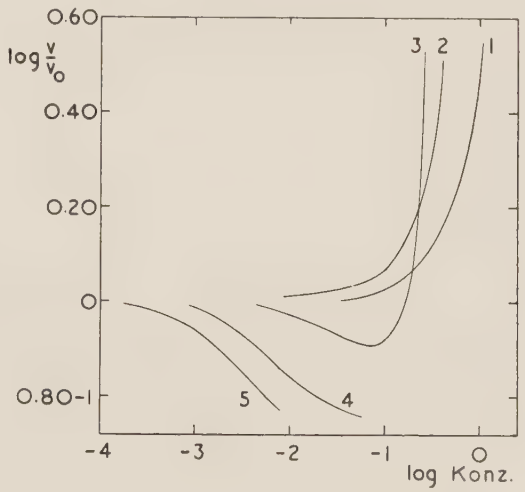


Abb. 1 Der Einfluß einiger normaler Alkohole auf das Volumen eines Oleatkoazervats (1 = Methylalkohol, 2 = Äthylalkohol, 3 = n-Propylalkohol, 4 = n-Butylalkohol, 5 = n-Amylalkohol; log. Konz. = log. Konzentration des betreffenden Alkohols, V = gemessenes Volumen, V_0 = Volumen des Nullversuchs)

[1]) Bungenberg de Jong, H. G., G. G. P. Saubert und H. L. Booij, Protoplasma **28**, 498, (1937); **28**, 543, (1937); **29**, 481, (1938); **29**, 536, (1938); **30**, 1, (1938); **30**, 53, (1938). Siehe für eine Übersicht: H. L. Booij in Kruyt, Colloid Science II, Chapter XIV, (Amsterdam 1949).

[2]) Bungenberg de Jong, H. G. und G. G. P. Saubert, Protoplasma **28**, 352 (1937). Siehe auch: H. L. Booij, Discussion Faraday Soc. **6**, 143 (1949).

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

kohole zusammengestellt. Eine große Zahl von Experimenten erlaubte Bungenberg de Jong einige allgemeine Regeln aufzustellen[3]).

1. In einer homologen Reihe von organischen Substanzen (mit einer polaren Gruppe, z. B. von Alkoholen) nimmt die für einen Effekt benötigte Konzentration ab, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome wächst.

2. Im allgemeinen sehen wir eine Umkehr des Effektes, wenn eine bestimmte Zahl der Kohlenstoffatome erreicht ist (vgl. z. B. Abb. 1).

3. Der Einfluß der organischen Moleküle wurde zurückgeführt auf zwei entgegengesetzte Wirkungen, a) eine salzersparende Wirkung der Paraffin-Ketten und b) eine salzerfordernde Wirkung der polaren Gruppe*).

4. Bei der gleichen Zahl der Kohlenstoffatome wird die Wirkung eines Moleküls geringer bei Verzweigung der Kette, bei Ringschluß oder bei dem Übergang von einem gesättigten sechsgliedrigen Ring zu einem aromatischen Ring.

5. Die Einführung eines Halogenatoms ergibt eine stärkere KCl ersparende („verdichtende") Wirkung.

6. Hydrophile Gruppen (OH-Gruppe, Äther-, Keton- und Estersauerstoff, usw.) haben eine — verschiedene — KCl erfordernde („quellende") Wirkung.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Aktivität einer Substanz von der Struktur der Kohlenwasserstoffkette (Zahl, Verteilung und Bindungsart der Kohlenstoffatome) und von der Natur, Zahl und Platz der polaren Gruppen abhängt.

Diese Experimente haben einen biologischen Hintergrund. Phosphatide spielen u. a. bei der Permeabilität der Zelle eine wichtige Rolle. Die Oleatkoazervate kann man auffassen als einfache Modelle von kolloiden Phosphatidsystemen. So wäre es nicht unmöglich, daß man eine Korrelation zwischen den Einflüssen einer organischen Substanz auf das einfache Modell und auf ein biologisches Objekt finden könnte. Saubert[4]) fand jedoch keine Übereinstimmung zwischen den Wirkungen von kurzen normalen Alkoholen auf die Permeabilität von Charazellen und auf das Oleatkoazervat. Wahrscheinlich ist das permeabilitätsregulierende Lipoidsystem der Zelle viel mehr kondensiert als das Oleatkoazervat, so daß alle normalen Alkohole eine „quellende" Wirkung ausüben.

Ein Experiment über den Einfluß von n-Butylalkohol auf ein Oleatkoazervat, das wir vor kurzem vornahmen, zeigt sehr deutlich, daß die Wirkung von dem Zustand der Mizelle abhängt. Wir untersuchten die Wirkung von n-Butylalkohol bei verschiedenen p_H-Werten. Das kann sehr einfach geschehen, wenn man als koazervatbildendes Salz nicht KCl, sondern K_2CO_3 oder K_2CO_3/$KHCO_3$-Gemische benutzt. Wir haben dann für einige Konzentrationen von Butylalkohol (im voraus der Oleatlösung zugefügt) festgestellt, bei welcher Konzentration des Salzes das Koazervatvolumen 50% des totalen Volumens einnimmt. Die Verschiebungen dieser Konzentrationen im Vergleich zu dem Experiment ohne Butylalkohol werden dann in eine Kurve gegen die Konzentration des Alkohols eingetragen (Abb. 2). Man sieht

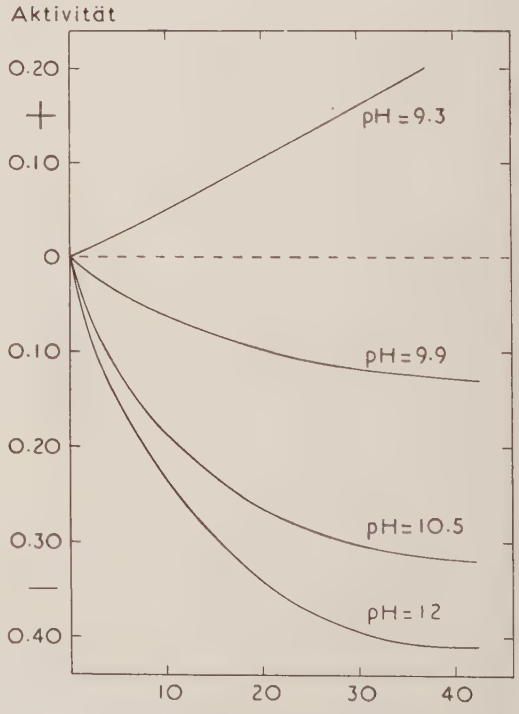


Abb. 2 Aktivität des Butylalkohols bei verschiedenen p_H-Werten. Als Maß der Aktivität nehmen wir die Verschiebung der KCl-Konzentration erforderlich für ein Koazervatvolumen von 50% unter Einfluß des zugefügten Alkohols (+ = KCl erfordernde, — = KCl ersparende Wirkung)

[3]) Loc. cit. [1]) Protoplasma **30**, 1, (1938).

*) Früher wurden hier die Ausdrücke a) verdichtend und b) quellend benutzt. Die Vergrößerung des Volumens geht jedoch nicht immer parallel zu einer Quellung (Wasseraufnahme) des Koazervats. Vorsichtshalber haben wir darum die obenerwähnten Ausdrücke eingeführt.

[4]) Saubert, G. G. P., Rec. trav. bot. néerl. **34**, 709 (1937).

sofort, daß die Art der Wirkung sich mit Erniedrigung der p_H-Werte ändert. Bei relativ niedrigen Werten wird Butylalkohol eine KCl-erfordernde („quellende") Substanz. Es wurde schon früher von Bungenberg de Jong bewiesen, daß ein Oleatkoazervat bei niedrigen p_H-Werten stärker kondensiert ist. Er konnte auf diese Weise sogar doppelbrechende Systeme bekommen.

Die Experimente mit Seifenkoazervaten haben wir nach dem Kriege fortgesetzt. Dieser Artikel wird einige wichtige Punkte aus diesen Untersuchungen — speziell hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Biologie — bringen. Kleinere methodische Abänderungen haben das Arbeitsfeld sehr stark vergrößert. Wir können jetzt praktisch alle organischen Verbindungen untersuchen und namentlich ist die Unlöslichkeit einer organischen Substanz in Wasser keine unüberwindliche Schwierigkeit mehr.

II. Der Einfluß von Ionen der langen Fettsäuren und von langen Alkoholen

Wie Bungenberg de Jong und seine Mitarbeiter in 1938 beschrieben haben[5]), ist der Einfluß von allen Säuren — sowohl von mineralischen Säuren wie von Fettsäuren — auf Oleatkoazervate gleich. Diese gleiche Wirkung beruht auf der Tatsache, daß alle Säuren (auch die Kohlensäure) aus dem Oleat eine äquivalente Menge Ölsäure freimachen, die eine starke, salzersparende („verdichtende") Wirkung ausübt.

Um die Ionen der Fettsäuren untersuchen zu können, muß man der Oleatlösung einen Überschuß KOH zufügen. Ein sehr günstiger Nebenumstand ist dabei, daß die Methode viel weniger empfindlich für die Kohlensäure aus der Luft wird, so daß man viele spezielle Maßnahmen gegen diesen störenden Einfluß fortlassen kann (Booij und Bungenberg de Jong[6]).

Die gemessene Aktivität der Fettsäureionen zeigte einen merkwürdigen Verlauf (Abb. 3). Sie steigt schnell, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome von 6 bis 11 steigt, fällt dann ab, um nach einem Minimum bei 15 bis 16 Atomen weiter zu steigen. Eine Analyse dieses Phänomens zeigte, daß die Aufnahme der zugefügten Anionen schnell steigt, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome von 6 bis 13 (Abb. 4) wächst. Diese Tatsache erklärt den ersten Teil der Aktivitätskurve (Abb. 3). Zahlreiche Beobachtungen

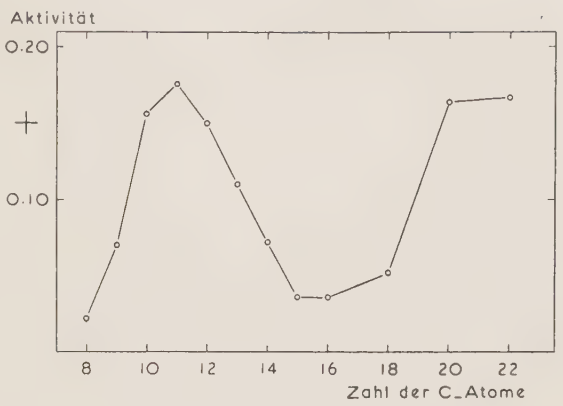


Abb. 3 Wirkung von Fettsäureanionen in einer Konzentration von 0,5 MMol/L auf ein Oleatkoazervat

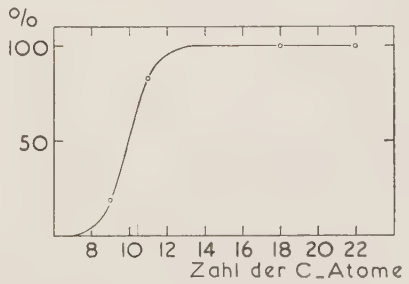


Abb. 4 Aufnahme der Fettsäureanionen in Seifenmizellen (Oleatkoazervat)

hatten schon wahrscheinlich gemacht, daß in gewissen Seifenlösungen Mizellen mit parallel geordneten Seifenmolekülen vorkommen können, und es lag auf der Hand anzunehmen, daß derartige Mizellen auch in Seifenkoazervaten eine wichtige Rolle spielen (Booij[7])). Das Minimum bei 15 bis 16 Kohlenstoffatomen würde dann eine Folge von besonderen Wechselwirkungen zwischen dem zugefügten Ion und dem „Substrat" (Oleat) sein. Wenn nämlich die Übereinstimmung zwischen den zugefügten Ionen und dem Substrat sehr groß ist (z. B. wenn man Oleationen zu einem Oleatkoazervat fügt), ist die Wirkung der zugefügten Ionen minimal. Ist jedoch das zugefügte Ion länger oder kürzer als das Substrat, dann wird es den regelmäßigen Bau der Mizelle stören und so eine salzerfordernde („quellende") Wirkung haben. Wir sehen also, daß die komplizierte Abb. 3 aus zwei Teilen besteht: eine S-Kurve, die die Aufnahme in die Mizellen repräsentiert, und eine Minimumkurve, die die Wirkung der aufgenommenen Ionen angibt.

[5]) Loc. cit. [1]) Protoplasma **29**, 536, (1938).
[6]) Booij, H. L. and H. G. Bungenberg de Jong, Bioch. Bioph. Acta **3**, 242, (1949).
[7]) Booij, H. L., in Kruyt, Colloid Science II, Chapter XIV, (Amsterdam 1949).

Die Wirkung der langen Alkohole auf das Oleatkoazervat ist — im Gegensatz zu den langen Fettsäuren — salzersparend („verdichtend"). Die Erklärung dieser Tatsache ist einfach, wenn man bedenkt, daß die Bildung von Mizellen in einer Seifenlösung von zwei entgegengesetzten Kräften abhängt. Einerseits fördern die London-v. d. Waals-Kräfte zwischen den langen Kohlenstoffketten die Assoziation, andererseits wird diese Assoziation gehemmt durch die abstoßenden Coulomb-Kräfte zwischen den ionisierten Carboxylgruppen. Wir haben den Eindruck, daß die Koazervation einer Seifenlösung erst möglich ist, wenn die Carboxylgruppen durch einen großen Überschuß an Kationen (im Falle einer Oleatlösung sind Kaliumionen sehr geeignet) größtenteils entladen sind.

Wenn man von dieser Annahme ausgeht, ist ein großer Unterschied zwischen z. B. dem Laurat-Ion und Laurylalkohol zu erwarten. Das Fettsäure-Ion führt eine ionisierte Carboxylgruppe und liefert infolgedessen einen Beitrag zu den abstoßenden Coulomb-Kräften. Demgegenüber ist der Beitrag zu den anziehenden London-van der Waals-Kräften relativ gering. Das Ion wird also eine störende („schwellende") Wirkung haben. Der Alkohol gibt nur einen Beitrag zu den anziehenden Kräften und wird eine koazervationsfördernde („verdichtende") Wirkung haben.

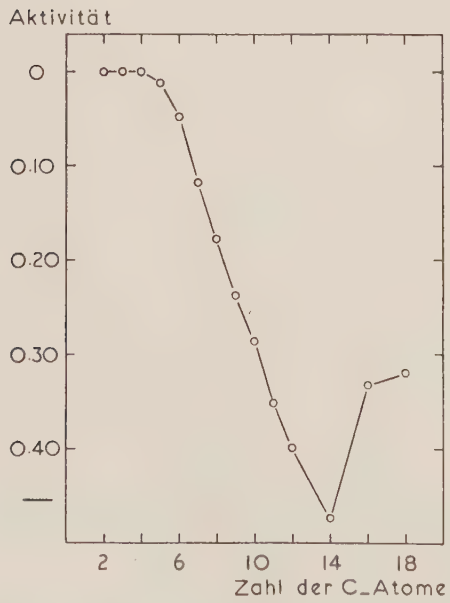


Abb. 5 Aktivität in der homologen Reihe der Alkohole

Abb. 5 (Booij et al.)[8]) demonstriert dieses Verhältnis sehr gut. Wieder sehen wir eine typische Kurve, in der die salzersparende Wirkung bei einer bestimmten Zahl Kohlenstoffatome ein Maximum hat. Wenn die Alkohole zu lang werden, passen sie nicht mehr in das geordnete System, und ihre Aktivität nimmt wieder ab*).

Wir haben natürlich versucht diese Hypothese mit Experimenten zu stützen. Zu diesem Zweck haben wir erstens den Einfluß der Fettsäuren auf andere Koazervate untersucht (dann hat das „Substrat" eine andere Länge und wird ein „Minimum" bei einer anderen Kettenlänge erwarten lassen). Bei einem Koazervat von Stearat (bei hohem p_H) sieht man ein Maximum der Aktivität bei 10 Kohlenstoffatomen und ein Minimum bei 18. Das ist sehr gut mit unserer Hypothese im Einklang; ein zugefügtes Stearatmolekül übt auf ein Stearatkoazervat praktisch keinen Einfluß aus (Booij und Bungenberg de Jong)[9]). Ganz anders wird die Sache, wenn man mit einem Desoxycholatkoazervat arbeitet. Dann gibt es sehr wenig Übereinstimmung zwischen Substrat und Agens, und das Minimum verschwindet praktisch völlig (Booij und Bungenberg de Jong)[10]).

Mißt man den Einfluß der normalen Alkohole auf ein Koazervat von Dodezylsulfat, dann ist auch hier die Übereinstimmung zwischen Hypothese und Experiment gut (ein Maximum der salzersparenden Aktivität kommt bei Dodezylalkohol zum Vorschein). Siehe Booij u. Vreugdenhil[11]).

Der Unterschied zwischen Fettsäureanionen und Alkoholen wurde einem Unterschied zwischen den geladenen Carboxylgruppen und der neutralen OH-Gruppe zugeschrieben. Wenn dieser Teil unserer Hypothese richtig ist, dann würde man erwarten, daß die ungeladenen Fettsäuremoleküle sich ungefähr wie Alkohole benehmen werden. Tatsächlich kann man diese Folgerung experimentell bestätigen. Wir haben den Einfluß der Fettsäuren auf ein Koazervat

[8]) Booij, H. L., C. J. Vogelsang and J. C. Lycklama, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **53**, 59, (1950).

*) Es ist aus diesen Experimenten klar, daß ein Oleatmolekül in der Mizelle nicht eine Länge von 18 Kohlenstoffatomen hat. Die „reelle" Länge wird ungefähr 15 Atome sein, zweifellos eine Folge der Doppelbindung im Molekül.

[9]) Loc. cit. 6).

[10]) Loc. cit. 6).

[11]) Booij, H. L. and D. Vreugdenhil, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **53**, 299 (1950).

von Dodezyl-, bzw. Cetylsulfat bei schwach saurem pH gemessen. In beiden Fällen ist die Aktivität — der Erwartung entsprechend — salzersparend statt salzerfordernd geworden. Und das Maximum der Aktivität liegt für Dodezylsulfat bei Myristinsäure und für das um vier Kohlenstoffatome längere Cetylsulfat bei Stearinsäure (Booij und Vreugdenhil)[11]. Wir glauben, daß diese Experimente sehr gut in unsere Hypothese passen und dieser damit eine große Wahrscheinlichkeit geben.

Wenn man nun in der biologischen Literatur der Aktivität von Substanzen einer homologen Reihe nachspürt, dann sieht man oft eine klare Übereinstimmung mit dem ersten Teil unserer Kurve (Abb. 3). Die bakterizide (T. S. Work and E. Work)[12], fungizide (D. E. H. Frear)[13] und insektizide Wirkung (D. E. H. Frear)[13] von langen Fettsäuren gibt davon deutlich Beispiele. Veldstra hat die Wirkung der Fettsäuren auf Zellen der roten Rübe untersucht und auch eine Kurve mit Maximum gefunden (Veldstra und Booij)[14]. Die Zellen verlieren unter dem Einfluß der langen Fettsäuren ihre rote Farbe, was kolorimetrisch gemessen werden kann (Abb. 6). Früher hat man versucht, dieses Phänomen mittels der Annahme einer unabhängigen und konkurrierenden Mizellbildung zu erklären, so daß die Konzentration der freien Moleküle bei den Substanzen mit den längsten Kohlenstoffketten[15] abnehmen würde. Es scheint uns, daß eine zweite Möglichkeit in vielen Fällen viel wahrscheinlicher ist. Der Gedanke liegt nahe, daß in allen lebenden Zellen die Phosphatidmoleküle nicht ordnungslos durcheinander liegen, sondern geordnete Systeme mit parallelen Kohlenstoffketten (Membrane usw.) bilden. Dann ist die Situation vergleichbar mit der Anordnung der Moleküle in Seifenmizellen, und man wird erwarten, daß zugefügte Fettsäuremoleküle die Ordnung stören. Diese Störung würde stark sein, wenn die zugefügten Moleküle in der Tat in das lipophile System aufgenommen werden (sie müssen z. B. mindestens sechs Kohlenstoffatome besitzen) und wenn die Moleküle schlecht in das geordnete System passen (dann werden Ionen mit z. B. 16 Kohlenstoffatomen eine geringere Aktivität haben als die, welche 10 Kohlenstoffatome enthalten).

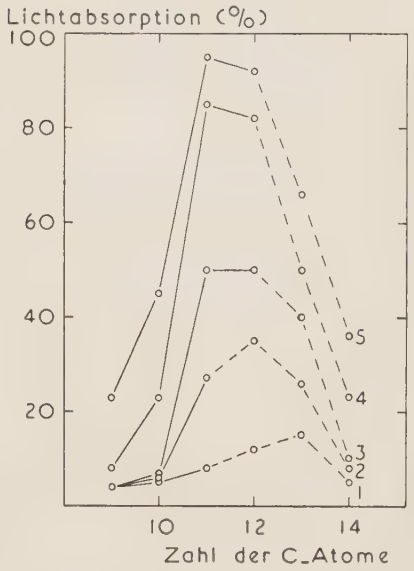


Abb. 6 Wirkung der Fettsäuren auf Zellen von Beta vulgaris rubra. Links steht die Lichtabsorption der unter dem Einfluß der Fettsäuren aus der Zelle diffundierten Farbstoffe (gestrichelte Kurve = Flüssigkeit nicht ganz klar)

Die Feststellung, daß die biologische Aktivität der langen Fettsäuren oft eine so typische Maximumkurve aufweist, ist — im Zusammenhang mit unserer Hypothese — ein schönes Argument für die Auffassung, daß geordnete Lipoidsysteme eine wichtige Rolle für die Integrität der lebenden Zelle spielen.

III. Der Einfluß von Paraffinen, Äthern und Sulfiden

Wir haben den Einfluß von Alkoholen und Fettsäuren mit der Hypothese erklärt, daß die zugefügten Moleküle, wenn sie in die Mizelle aufgenommen werden, mit ihrer polaren Gruppe nach dem Wasser zu gerichtet bleiben. Dann wird natürlich die Frage aufkommen, wie Substanzen ohne polare Gruppe sich benehmen würden. Theoretisch wäre es möglich, daß diese Verbindungen sich an einer anderen Stelle in der Mizelle sammeln (Abb. 7, c). Wenn wir nun den Einfluß der Paraffine auf ein Oleatkoazervat messen[16], kommt eine merk-

[12]) Siehe z. B.: T. S. Work and E. Work, The basis of chemotherapy, Oliver and Boyd (Edinburgh, London 1948).

[13]) Siehe z. B.: Frear, D. E. H., Chemistry of insecticides, fungicides and herbicides, (New York 1948).

[14]) Veldstra, H. and H. L. Booij, Bioch. Bioph. Acta **3**, 278 (1949).

[15]) Alexander, A. E. and Trim, Proc. Roy. Soc. B **133**, 220, (1946).

[16]) Booij, H. L., J. C. Lycklama and C. J. Vogelsang, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **53**, 407, (1950).

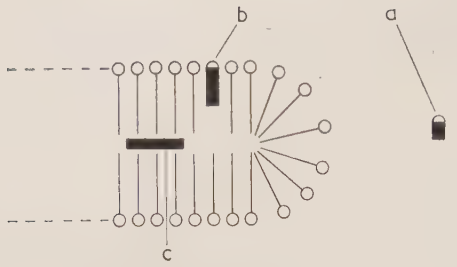


Abb. 7 Möglichkeiten bei der Verteilung organischer Moleküle über eine Seifenmizelle

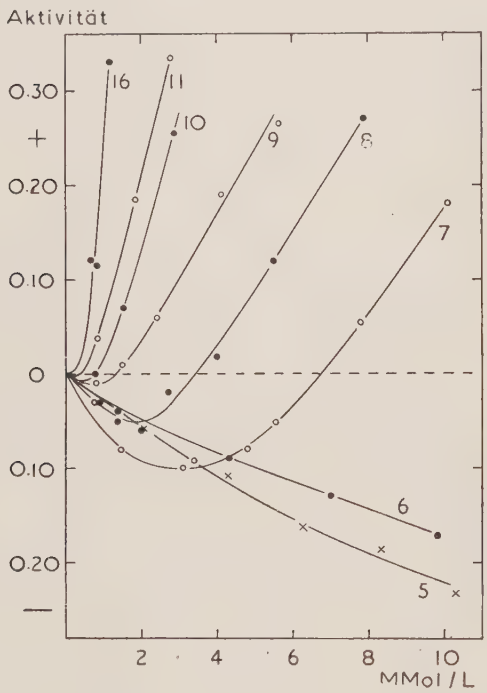


Abb. 8 Wirkung der Paraffine auf ein Oleatkoazervat

würdige Kurvenschar zum Vorschein (Abb. 8). Aufbauend auf unseren früheren Hypothesen müssen wir annehmen, daß kurze Kohlenwasserstoffe sich mehr zwischen die parallelen Seifenmoleküle stellen, während längere Paraffine sich in der Mitte der Mizellen sammeln. Dann könnten letztere natürlich eine störende Wirkung auf das Koazervat ausüben.

Allerdings kann man nicht sagen, auf welchem physikalisch-chemischen Hintergrund dieses Phänomen beruhen sollte; deswegen muß diese ad-hoc-Hypothese durch weitere Experimente gestützt werden.

Eines dieser Experimente ist, daß man an eine lange Kohlenwasserstoffkette eine sehr schwach hydrophile Gruppe (z. B. ein Cl-atom oder eine Benzolgruppe) hängt. Man sieht dann, daß sich die Wirkung der Substanz sehr stark verändert[17]). Die salzerfordernde Wirkung schlägt in eine salzersparende um. Derselbe Effekt tritt auf, wenn man eine Doppelbindung einführt[16]).

Wir bekommen den Eindruck, daß die Aktivität der organischen Verbindungen sehr stark mit ihrer Verteilung über das System zusammenhängt. Es ist natürlich nicht so, daß eine bestimmte Substanz sich nur zwischen den parallelen Seifenmolekülen befindet (Stelle b in Abb. 7). Es wird sich ein Verteilungsgleichgewicht über die drei in Abb. 7 angegebenen Stellen einsetzen. Ein stark polares Molekül wird man fast ausschließlich in a finden, einen aliphatischen Kohlenwasserstoff von ziemlicher Länge fast nur in c.

Es scheint nun der Mühe wert, auch die Äther in diese Untersuchung zu beziehen. Wir können sie vergleichen mit Kohlenwasserstoffen; der Unterschied ist natürlich, daß sie eine schwache polare Gruppe besitzen. Das Resultat unserer Experimente gibt Abb. 9*). Man sieht sofort, daß eine

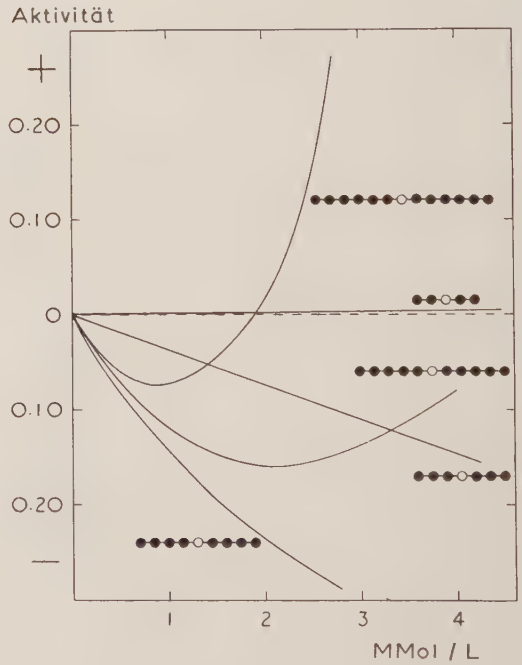


Abb. 9 Aktivität der Äther auf ein Oleatkoazervat

gleiche Zahl von Kurven wie bei den Paraffinen zum Vorschein kommt. Der Einfluß

[17]) Booij, H. L., J. C. Lycklama and C. J. Vogelsang, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **53**, 1413, (1950).

*) Noch nicht publizierte Arbeit von H. L. Booij, J. M. Kwestroo-v. d. Bosch und J. H. Blekking.

der polaren Gruppe ist jedoch markant; die salzersparende Wirkung bleibt in dieser homologen Reihe länger erhalten. Bei den Sulfiden — wo das Schwefelatom eine schwächere polare Gruppe als das Sauerstoffatom bei Äther ist — sehen wir eine ähnliche Kurvenschar. Diese liegen dann zwischen denen der Paraffine und der Äther.

Haben auch diese Experimente eine biologische Bedeutung? Ich möchte diese Frage bejahen. Es ist nämlich auffallend, wie sehr sich der Geruch der Glieder einer homologen Reihe ändert, wenn man von Pentan bis Dekan oder von Äthyläther bis Hexyläther geht, das heißt genau in der Region, wo die Aktivität auf das Oleatkoazervat so stark umschlägt. Es ist natürlich zu früh, um aus diesen wenigen Daten eine neue „Theorie des Geruchs" aufzubauen, aber andererseits ist die Übereinstimmung zu auffallend, um zufällig zu sein. Man könnte annehmen, daß das Geruchsorgan ein empfindliches Lipoidsystem (oder verschiedene derartige Systeme) darstellt. Diese würden dann z. B. ein bestimmtes Membranpotential beibehalten. Ein organisches Molekül kann das Lipoidsystem (und folglich das Membranpotential) ändern und so zu einer Empfindung führen. Dann ist es natürlich sehr wichtig, daß z. B. ein langer Äther in dem angenommenen Lipoidsystem einen ganz anderen Platz einnimmt als ein kurzer (s. Abb. 7), denn die Beeinflussung des Membranpotentials (und folglich der Geruch) würde in beiden Fällen vollkommen verschieden sein.

IV. Beeinflussung des Verteilungsgleichgewichts einer organischen Substanz über ein Lipoidsystem

Die Hypothese, die in Abb. 7 veranschaulicht wird, führt noch zu einer anderen wichtigen Betrachtung. Wenn die Aktivität einer Substanz in erster Linie von dem Verteilungsgleichgewicht der Substanz über die möglichen Plätze in dem Lipoidsystem abhängt, dann wird in vielen Fällen die Zufügung einer zweiten Substanz diese Aktivität beeinflussen. Wir haben versucht, einige der möglichen Fälle zu finden (Booij und van Mullem)[18]). Erstens gibt es den Fall, bei dem die Gesamt-Aktivität von zwei organischen Stoffen einfach die Summe der Einzelwirkungen ist (dabei setzen wir die salzerfordernde Wirkung positiv und die salzersparende Wirkung negativ). So kann man z. B. finden, daß bei einem bestimmten Verhältnis von zugefügtem Fettsäureanion und langem Alkohol die totale Aktivität gleich Null ist. Die Aktivität eines Gemisches zweier Alkohole kann man berechnen, wenn man die Wirkung der einzelnen Alkohole kennt.

Es gibt aber auch andere Fälle, die eigentlich viel interessanter sind. Wenn wir es mit einer Substanz zu tun haben, die sich auf die Plätze b und c (Abb. 7) verteilt (also ein Paraffin mit einer sehr schwachen hydrophilen Gruppe), und man fügt eine Substanz zu, die sich bei b anhäuft, dann vertreibt die zweite Substanz die erste von ihrem Platz. Das bedeutet, daß die Aktivität der ersten Substanz in das Gegenteil verkehrt wird; denn diese hat auf Platz c eine entgegengesetzte Wirkung als auf Platz b. Das haben wir besonders klar an Gemischen von verschiedenen Stoffen mit Amylalkohol demonstrieren können. Verbindungen wie 3-Methylhepten-2, Naphtalen, o-Xylen und Hexylbromid werden unter dem Einfluß von Amylalkohol weniger salzersparend.

Umgekehrt kann auch die Aktivität von Stoffen, die sich speziell in c anhäufen, von Substanzen beeinflußt werden, die hauptsächlich in b zu finden sind. So bekommt z. B. Dekan (eine stark salzerfordernde Substanz) unter dem Einfluß von Amylalkohol eine ausgesprochene salzersparende Wirkung. Man könnte sich vorstellen, daß bei dem Einbau des Amylalkohols in die Seifenmizelle kleine Löcher parallel an den Seifenmolekülen übrig bleiben, weil die Kohlenstoffkette des Alkohols viel kleiner ist als die der Seife. In diesen Löchern fände dann ein Teil der in c konzentrierten Substanz einen Platz*). Ein schönes Beispiel dieses Phänomens gibt auch 3-Methylheptan, welche Substanz unter dem Einfluß von Amylalkohol salzersparend wird. Vergleiche hierzu die 3-Methylhepten-2, wo der Einfluß gerade umgekehrt ist. Die Einführung einer einzigen Doppelbindung hat offenbar einen sehr großen Einfluß auf das Verteilungsgleichgewicht derartiger Verbindungen (Booij und van Mullem)[18]).

[18]) Booij, H. L. and P. J. van Mullem, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch, Amst. **54**, 273 (1951).

*) Eine solche Anschauungsweise muß natürlich nicht zu einer starren Idee einer Seifenmizelle leiten. Es ist sicherlich kein Kristall, und man darf eigentlich nur sprechen von Verschiebungen in den statistischen Verteilungen der Moleküle, weil eine bestimmte Stelle energetisch etwas günstiger wird.

Daß auch diese Experimente für die biologische Wissenschaft wichtig sein können, scheint mir sehr wahrscheinlich. Man könnte an die Einführung von Alkylgruppen in eine Substanz denken, die selber schon ziemlich apolar ist (z. B. die Alkylderivate von Stilben). Diese Einführung wird zweifellos das Verteilungsgleichgewicht solcher Substanzen in biologischen Lipoidsystemen beeinflussen und oft zu einer Maximumkurve der Aktivität führen.

Ein Experiment von Veldstra und Booij[19]) kann als Beispiel von den Wechselwirkungen biologisch aktiver Substanzen dienen. Bekanntlich hat Naphtalen (1) Essigsäure eine starke Wirkung als Pflanzenwuchsstoff. Aus unseren Versuchen mit Oleatkoazervaten[20]) zeigte sich, daß diese Verbindung wenig in Seifenmizellen aufgenommen wird (wenn sie in ionisierter Form anwesend ist). Es wäre also möglich, daß der primäre Angriffspunkt in der Pflanzenzelle nicht ein Lipoidsystem, sondern ein mehr hydrophiles System (ein Enzym?) ist.

Man kann Verbindungen herstellen, die in Lipoidsysteme viel stärker aufgenommen werden und deren Molekularstruktur derartig ist, daß sie eine stark störende Wirkung haben (z. B. di-n-Amylessigsäure). Auf die Pflanzenzelle haben diese Verbindungen in niedrigen Konzentrationen schon eine permeabilitätserhöhende Wirkung. Ihre Toxizität ist ziemlich hoch. Wenn man nun eine Mischung macht von Naphtalen (1) Essigsäure und di-n-Amylessigsäure in derartigen Konzentrationen, daß die Naphtalen (1) Essigsäure allein gerade keine Wirkung haben würde und die di-n-Amylessigsäure auch unwirksam ist, dann sieht man, daß ein solches Gemisch eine starke Wuchsstoffwirkung besitzt[19]). Wir haben dieses Phänomen mit Erwägungen über Verteilung des Pflanzenwuchsstoffs in der Zelle zu erklären versucht. Im normalen Fall verteilt sich der Wuchsstoff über die Zelle, ein Teil löst sich in Lipoidsysteme, und in der Nähe des „Aktivitätszentrum" herrscht eine gewisse Konzentration, die den Grad der Wirkung bestimmt. Stellen wir fest, daß diese Konzentration zu einer Auslösung des Effektes nicht ausreicht, und fügen wir dann ein wenig di-n-Amylessigsäure zu, die stark in die Lipoide aufgenommen wird und den dort anwesenden Wuchsstoff verdrängt, so wird die Konzentration am „Aktivitätszentrum" größer, und eine Wuchsstoffwirkung ist das Resultat.

Ein Beispiel aus dem Gebiet der Permeabilität kann den Wert unserer Betrachtungen auch illustrieren. Green[21]) hat mit einer Hartridge-Roughton-Methode die Penetration von Fettsäuren in Erythrozyten gemessen. Die Methode kommt darauf heraus, daß man die Änderung des Hämoglobinspektrums unter Einfluß der Säure mißt. Vergleicht man nun die auf diese Weise festgestellte „Penetration" mit den Hämolysemessungen (Abb. 10), dann sieht man,

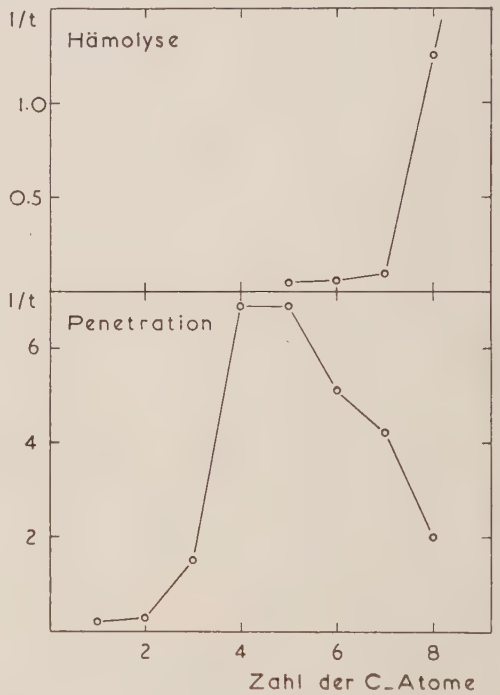


Abb. 10 Experimente von Green über den Einfluß von Fettsäuren auf die Hämolyse und auf die Penetration der Fettsäuren (im Fall der Hämolyse t in Minuten, im Fall der Penetration t in Sekunden)

daß diese Untersuchungen im Widerstreit miteinander scheinen. Green meint nun, daß — hinsichtlich der Penetration — bei den kürzeren Fettsäuren die Lipoidlöslichkeit, bei den längeren das Molekularvolumen der entscheidende Faktor ist. Diese Ansicht steht aber im Widerspruch zu unseren kolloidchemischen Ansichten. Die Sache liegt natürlich so, daß die Lipoidlöslichkeit in der homologen Reihe der Fettsäuren steigt. Aber eben ihre große Lipoidlöslichkeit verhindert die Penetration der längeren Fettsäuren, sie bleiben sozu-

[19]) Loc. cit. 14).

[20]) Booij, H. L. and H. Veldstra, Bioch. Bioph. Acta **3**, 260 (1949).

[21]) Green, J. W., J. cell. comp. physiol. **33**, 247, (1949).

sagen in der lipoidreichen Membran der Erythrozyten stecken. Weil die Hämolyse in diesem Falle auf einer Zerstörung des Lipoidsystems der Membran beruht, folgt dieses Phänomen natürlich wohl den Regeln, die wir im Zusammenhang mit der Lipoidlöslichkeit erwarten würden. Man kann voraussagen, daß sich die Pharmakologie in Zukunft dem Problem der Verteilung biologisch aktiver Verbindungen in der Zelle zuwenden wird, und dann werden die Experimente über die Verteilung organischer Verbindungen in einfachen Modellsystemen einen großen Wert bekommen.

V. Schlußbetrachtung

Wir haben versucht, ein Bild von den Möglichkeiten zu geben, die eine kolloidchemische Untersuchung von bestimmten Assoziationskolloiden für einen vollkommen anderen Zweig der Wissenschaft, die Biologie, gibt. Natürlich muß man sich vor einer Überschätzung seines eigenen Arbeitsgebietes hüten, und darum kann es von Wert sein, die Experimente mit Seifenkoazervaten in einen allgemeineren Rahmen zu stellen.

Wir haben den starken Eindruck, daß die Seifenmizellen weniger gut geordnet sind als die biologischen Lipoidsysteme. Weiter ist es deutlich, daß das p_H bei vielen dieser Experimente weit außerhalb der Werte bei biologischen Systemen liegt. Jedoch haben wir gezeigt, daß speziell Fragen über die Verteilung von organischen Verbindungen über Lipoid-Wassersysteme studiert werden können. Dabei wurde zuweilen gefunden, daß diese Verteilung wenig von der Art des Lipoidsystems abhängig ist. Daraus könnte man schließen, daß die biologischen Lipoidsysteme ungefähr in gleicher Weise reagieren werden. Die Übereinstimmung zwischen dem einfachen Modell und der lebenden Zelle ist in einigen Fällen auffallend gut.

Die Situation ist hier einigermaßen vergleichbar mit dem Studium der monomolekularen Schichten. Die Grenzfläche Wasser—Luft ist eine total andere als die Grenzfläche in der lebenden Zelle. Jedoch ist es sehr gut möglich, den Mechanismus von bestimmten biologischen Vorgängen mit dieser Methode zu studieren (Rideal, Schulman).

Daß die Lipoidsysteme auch einen Beitrag zu einer anderen biologischen Frage liefern können, haben die ausführlichen Experimente von Bungenberg de Jong und Mitarbeitern über die Elastizität von wässerigen Oleatsystemen gezeigt[22]). Wenn man KCl zu einer Oleatlösung fügt, sieht man vor dem Gebiet der Koazervation eine starke Elastizität in der Lösung auftreten (gedämpfte Schwingungen von Luftbläschen). Wir können hier nur einige allgemeine Eigenschaften dieser Systeme mitteilen. Wir haben es hier mit dem eigenartigen Fall einer sichtbar elastischen Flüssigkeit (Bungenberg de Jong und van den Berg)[23]) zu tun. Der Einfluß von organischen Verbindungen auf dieses elastische System ist im allgemeinen vergleichbar mit dem auf Oleatkoazervaten. Hieraus bekommen wir den Eindruck, daß vergleichbare Mizellen in beiden Systemen anwesend sind.

Bis jetzt hat man immer versucht, die elastischen Eigenschaften des Protoplasmas auf ein dreidimensionales Proteingerüst zurückzuführen[24]). Das Protoplasma ist jedoch in vielen Fällen flüssig (Protoplasmaströmung) und hat die Eigenschaft, daß es leicht von dem flüssigen Zustand in den „festen" übergeht (wahrscheinlich ist es besser, letzteren Zustand nur mit „hochviskos" zu betiteln). Bis jetzt hat man aber noch nie ein Protein beschrieben, das solche Eigenschaften besitzt, und es wäre gar nicht unmöglich, daß die elastisch-viskosen Eigenschaften des Protoplasmas eigentlich Lipoidsystemen zugeschrieben werden müssen. Der Einfluß von Kationen auf die physikalischen Eigenschaften des Protoplasmas läßt vermuten, daß Phosphatide auch hier eine wichtige Rolle spielen.

Das bringt uns zu einer allgemeinen Bemerkung über die wichtige Rolle der Phosphatide. Nicht nur sind es Lipoide, die daher bei der Verteilung von Substanzen über die Zelle mitspielen können, viel wichtiger ist, daß es Lipoide mit geladenen Gruppen sind, die folglich Membranen bilden können. Weiter besteht dann die Möglichkeit, daß in diesen Molekülen noch die

---

[22]) Bungenberg de Jong, H. G. und Mitarbeiter, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **51**, 1197 (1948); **52**, 15, (1949); **52**, 99, (1949); **52**, 363 (1949); **52**, 377 (1949); **52**, 465 (1949); **53**, 7, (1950); **53**, 109 (1950); **53**, 233 (1950); **53**, 743 (1950); **53**, 759 (1950); **53**, 975 (1950); **53**, 1122 (1950); **53**, 1319 (1950); **54**, 1 (1951); **54**, 240 (1951).

[23]) Bungenberg de Jong, H. G. und H. J. van den Berg, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amst. **52**, 363, (1949).

[24]) Frey-Wyssling, A., Submicroscopic morphology of protoplasm and its derivatives, (Amsterdam 1948).

zweite Dissoziationsstufe der Phosphatgruppe vorhanden ist. Dann haben wir ein System, das — gerade im biologischen p_H-Gebiet — äußerst empfindlich für schwache p_H-Änderungen sein kann.

Erörtern wir schließlich, daß es seit den Arbeiten von Macheboeuf[25]) klar ist, daß die Lipoide manchmal in Verbindung mit Proteinen auftreten, dann ist es deutlich, daß hier noch eine ganze Welt von wissenschaftlichen Möglichkeiten liegt. Ein Beispiel aus Dutzenden Eventualitäten: man könnte sich denken, daß ein bestimmter organischer Stoff keine direkte Wirkung auf ein Enzym hat, aber daß in der lebenden Zelle dieses Enzym an ein Lipoidsystem gekuppelt ist (sozusagen als Lipoprotein anwesend ist). Dann könnte die organische Substanz auf das Lipoidsystem eingreifen und es so abändern, daß das Enzym freigesetzt wird und seine Aktivität wirken lassen kann.

Es ist deutlich, daß in diesem Gebiet Biologie und Kolloidchemie zusammenkommen. Kolloidchemische Untersuchungen über Biokolloide haben — von ihrem eigenen Reiz abgesehen — noch die hinzukommende Befriedigung, daß sie wertvolles Material für eine andere Wissenschaft — die Biologie — liefern.

Summary

A survey has been given of the experiments on the influence of organic molecules on soap coacervates. Especially the importance of these kinds of investigations for biology has been underlined. The hypothesis was framed that the biological activity of many substances may be understood from a study of the distribution of these substances on the various possible places in a lipoid system. Not only within the organism but also within the cell an unequal distribution of an added organic compound on the different parts plays an important part. The distribution of one substance may — in some cases at least — be strongly influenced by the addition of a second substance. Part of the phenomena of antagonism and synergism may find an explanation along these lines of thought.

Diskussionsbemerkungen:

H. Deuel (Zürich). Spricht Ihr Koazervat auf Äthylen an? Man hat behauptet, daß Äthylen die Permeabilität der Zellmembran erhöht.

Ekwall (Abo, Finnland). Ich bin ganz derselben Auffassung wie Dr. Booij, daß man die Fettsäuren, welche den Seifenlösungen zugesetzt werden oder in ihnen nach Erniedrigung des p_H entstehen, den langkettigen Alkoholen gleichstellen kann. Die Fettsäuremolekeln werden in den Seifenmizellen eingebaut, diese werden aber dann hydrophober. Herr Booij hat z. B. von Versuchen erzählt, bei welchen das p_H der Oleatlösungen zu etwa 9,5% erniedrigt wurde. Hier ist die Menge der Hydrolyseprodukte schon recht erheblich. Ich möchte noch Herrn Booij eine Frage stellen. Wenn man genügend Fettsäure zu einer Seifenlösung oberhalb ihrer kritischen Konzentration zusetzt, scheidet sich eine flüssige Phase ab, bestehend aus einer wasserhaltigen sauren Seife von der Zusammensetzung: 1 Mol Fettsäure, 2 Mol Seife, etwa 20 Mol Wasser. Sie ist aber anisotrop. Würde man nun auch diese in salzfreier Seifenlösung entstandene flüssige Phase als Koazervat auffassen können? Beim Zusatz von langkettigen Alkoholen fallen ähnliche Bildungen aus.

H. Kiessig (Köln). Die Seifen zeigen eine eigentümliche Eigenschaft bei Mischungen verschiedener Kettenlängen. Läßt man eine Mischung von K-Laurat (C_{12}) und K-Oleat (C_{18}) aus Lösung auskristallisieren, so entstehen Mischkristalle mit einem großen Netzebenenabstand, der je nach dem Mischungsverhältnis zwischen dem Wert für Laurat und Oleat liegt. Diese Erscheinung der Mischkristallbildung ist bei Paraffinkettensubstanzen mehrfach beobachtet worden und wurde von uns für Seifen im festen und im mizellar gelösten Zustand untersucht (Hess u. Kiessig, Chem. Berichte **81**, 327 (1948). Die kontinuierliche Änderung des Netzebenenabstandes bei der Mischkristallbildung wird erklärlich, wenn man die Paraffinkette als beweglich ansieht. Nur bei der seitlichen Aneinanderlagerung der Seifenmoleküle im Kristall sind die Ketten gerade Stäbchen. Herausragende Molekülenden biegen sich um; umgekehrt werden durch kürzere Moleküle entstandene Lükken aufgefüllt, so daß trotz verschieden langer Ketten eine dichte Packung entsteht.

Es ist aus diesem Grunde erstaunlich, daß sich die im Vortrag gezeigten Zusammenhänge mit den Kettenlängen bei den Mischungen ergeben. Diese Mischkristallbildung der Seifen unterbleibt, wenn die K-Salze aus Dikarbonsäuren verschiedener Kettenlänge gemischt werden. Es kristallisieren in diesem Fall die einzelnen Komponenten getrennt aus.

Booij weist darauf hin, daß auch in dem Fall, der sich umbiegenden Kettenenden bei Mischung verschieden langer Ketten sich trotzdem geringe Störungen im Aufbau ergeben, die der Anlaß sein können für die gefundenen Beziehungen.

Schulmann (Cambridge) behauptet, daß es nicht möglich ist, daß sich die Kohlenwasserstoffketten umbiegen.

[25]) Siehe z. B. M. Macheboeuf, Exposés ann. de biochim. médic. **5**, 71, (1945).

Kiessig: Mit Hilfe der Stuartschen Atommodelle läßt sich zeigen, daß die Kohlenwasserstoffketten sich durch Verdrehen der einzelnen Glieder bis 180° umbiegen lassen.

Dervichian (Paris). La coacervation est un équilibre entre deux solutions dont l'une est en général peu concentrée.

Par simple définition et dans le seul but d'éviter des confusions, il est préférable de réserver le terme de coacervation au cas où les deux phases sont isotropes. Dans d'autres cas l'une des phases peut être un cristal liquide (Flüssige Kristalle).

Pour avoir une idée sur les relations entre ces différents équilibres de phases, on peut se reporter à mon article paru dans Kolloid-Z. **115**, 76, (1949).

Schlußreferat: H. L. Booij (Leiden).

Zu Deuel: Wir haben dieses Experiment noch nicht unternommen. Die Flüchtigkeit des Äthylens macht die Untersuchung schwierig.

Zu Ekwall: Nein, nur isotrope Phasen fallen unter den Begriff Koazervat.

Zu Kiessig: Vielleicht könnte man nachgehen, ob eine Abweichung der Additivität der Schmelzpunkte der KIESSIGschen Mischkristalle besteht. Man würde dann erwarten, daß diese Abweichung größer wird, wenn die Differenz zwischen den beiden Kettenlängen wächst. Auch würde es möglich sein, daß die Abweichung bei bestimmten Mischungsverhältnissen (z. B. 1:1) relativ gering ist.

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Gestaltsänderung der Seifenmizelle*)

Von H. Thiele

mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1951)

Seifensole, dargestellt durch Lösen von Seife in Wasser auf dem Wasserbad und allmähliches Abkühlen, sind bald negativ und bald positv strömungsdoppelbrechend[1]). Woher diese auffallende Verschiedenheit rührt, war unbekannt. Man kann zeigen, daß sich das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung von Seifen oder allgemein von den Solen der höheren Fettsäuren umkehren läßt. Hinzufügen von Lauge oder von Säure erhöht oder erniedrigt die Dissoziation der COOH-Gruppe dieser Fettsäuren und bewirkt damit eine Änderung der Mizellgestalt[2]).

Gut eignen sich Seifensole, welche 0,01 normal sind, weil bei dieser Konzentration die gegenseitige Beeinflussung der Teilchen noch gering ist. Die Temperatur beträgt 20° und liegt weit unter dem Krafftpunkt[3]). Bei höherer Konzentration und höherer Temperatur werden die Bedingungen weniger übersichtlich.

Die Umkehr der Doppelbrechung ist eine Zeitreaktion, welche unter den gewählten Bedingungen nach einer Stunde beendet ist. Gleichzeitig ändern sich die Werte für Viskosität, Trübung, Spinnbarkeit und Schaumvermögen. Die Umkehr ist reversibel. Man kann mit Lauge und Säure abwechselnd positive und dann wieder negative Sole darstellen. Anstelle der Handelsseifen lassen sich ebensogut auch die reinen Fettsäuren wie Palmitinsäure und besonders Myristinsäure verwenden.

Erklärt wurde das verschiedene Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung durch das Vorliegen von Teilchen verschiedener Gestalt. Diese Annahme, daß die negativ doppelbrechenden Seifensole plättchenförmige Mizellen, dagegen die positiv doppelbrechenden Sole fadenförmige Mizellen enthalten, ließ sich nun durch eine ultramikroskopische Betrachtung der beiden verschiedenen Sole sicherstellen.

In einem mehr sauren Sol, Abb. 1, finden sich nur Plättchen, die Viskosität ist gering, die Trübung höher. Das Sol ist negativ strömungsdoppelbrechend und besitzt keine Spinnbarkeit. In einem mehr alkalischen Sol, Abb. 2, sieht man fast nur Fäden, die Viskosität ist höher, die Trübung geringer. Die Strömungsdoppelbrechung hat ein positives Vorzeichen, das Sol ist spinnbar.

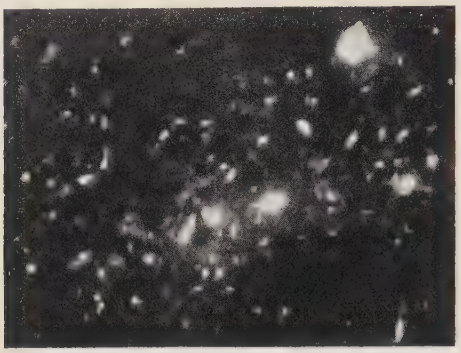
Eine Änderung der Mizellgröße durch Ändern der Konzentration des Kolloids und des Elektrolyten kennt man beim Insulin (Gutfreund), beim Pseudo-isocyanin (Scheibe), beim Myosin (Edsall) und Thymonucleat (Greenstein und Jenrette).

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Zocher, H., Z. phys. Chem. **98**, 293 (1921).

[2]) Thiele, H., Kolloid-Z. **112**, 73 (1949) und **113**, 155 (1949).

[3]) Krafft, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1747.



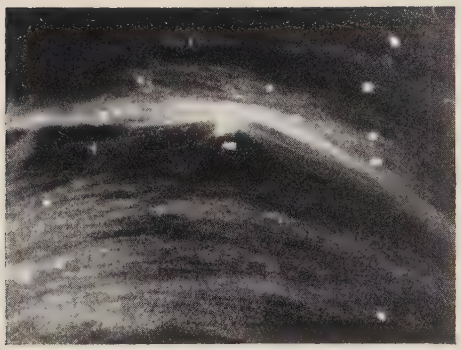


Abb. 1 Plättchen
$p_H = 9{,}0$
η rel $= 1{,}6$
Trübung $= 73$
Doppelbr.: negativ
Fadenlänge: 0

Abb. 2 Fäden
$p_H = 10{,}6$
η rel $= 3{,}6$
Trübung $= 61$
Doppelbr.: positiv
Fadenlänge: 5 cm

Gestaltsänderung der Seifenmizelle, Seifensol 0,01 normal, ultramikroskopisches Bild.

Versuche zu einer Deutung des Mechanismus der Gestaltsänderung gehen davon aus, daß im Seifenmolekül zwei Kräfte vorhanden sind — einmal die van der Waalsche Anziehung der Paraffinketten und dann die Coulombsche Abstoßung der COOH-gruppen (Abb. 3). Nach Debye ist das Verhalten der Seifensole aus einem Zusammenwirken dieser beiden Kräfte zu verstehen. Zahlreiche Untersuchungen von MacBain, Thiessen, Ekwall, Phillippoff, Stauff, Kiessig, Hartley, Marcelin, Becker, Janke, Hess und Gundermann haben über die Gestalt der Seifenmizellen besondere Vorstellungen gebildet. Man wird annehmen können, daß in den Plättchen die Seifenmoleküle in dichter Packung nebeneinander stehen (Abb. 4).

Abb. 3

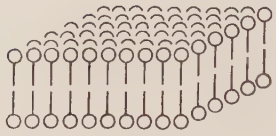


Abb. 4

Wächst nun durch starke Dissoziation die Coulombsche Abstoßung der COOH-gruppen, dann entfernen sich diese etwas voneinander, während die Paraffinketten versuchen, beieinander zu bleiben. Dies veranlaßt eine Umwandlung der Plättchen in Fäden (Abb. 5). Umgekehrt wird bei

Abb. 5

verringerter Ladung der COOH-gruppen ihre Abstoßung und damit ihre Entfernung abnehmen; aus den Fäden bilden sich wieder Plättchen und so fort. In den Plättchen liegen die Moleküle so wie in fester Fettsäure. Damit erklärt sich das Auftreten der bald positiv und bald negativ doppelbrechenden Seifensole. Außerdem kann man in einem leicht ausführbaren, einfachen Versuch die Mizellgestalt eines Assoziationskolloids reversibel von Plättchen in Fäden und zurück verwandeln.

Diskussionsbemerkungen:

Ekvall (Finnland). Eine 0,01 m Na-Palmitatlösung ist bei 20° C längst übersättigt. Übersättigung tritt schon oberhalb 0,0025 m auf. In diesen Lösungen treten bei Gleichgewicht Kristalle der sauren Seife und der neutralen Seife auf.

Auch eine 0,01 m Na-Myristatlösung ist bei 20° übersättigt. Beim Gleichgewicht tritt Übersättigung schon bei 0,007—0,008 m auf.

Sind die beschriebenen Erscheinungen an Systemen bei höherer Temperatur, bei denen die eigentlichen Seifensole entstehen, oder bei niederer Temperatur mit kristallinischen Teilchen beobachtet worden? In letzterem Fall könnte man nicht von „Solen" sprechen und auch nicht die an diesen gemachten Beobachtungen z. B. über die Mizellenstruktur zum Vergleich heranziehen.

Thiele: Wie erwähnt wurde, behandelt der Vortrag nicht echte Lösungen sondern kolloide. Das gilt für Palmitat wie Myristat. Diese kolloiden Lösungen bilden sich aus übersättigten echten Lösungen. Sie enthalten keine Kristalle sondern Mizellen oder Molekülaggregate, jedenfalls Teilchen kolloider Größe, welche als Plättchen oder Fäden auftreten können.

Kristalle erscheinen erst nach längerem Altern.

Aus der Gesellschaft für Stahl- und Röhrenuntersuchungen m. b. H. Duisburg - Huckingen

Lichtoptische Größenbestimmung von Rußteilchen*)

von G. Naeser und W. Pepperhoff

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Oktober 1951)

Während Kohlenstoff in kompakter Form sich nahezu wie ein „grau" absorbierender Körper verhält, zeigen leuchtende Kohlenwasserstofflammen, in denen feste, glühende Rußteilchen in feinster Verteilung vorhanden sind, eine starke Wellenlängenabhängigkeit ihrer Absorptionseigenschaften. Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorptionskonstanten läßt sich nach A. Becker[1]) darstellen durch

$$k_\lambda \sim \lambda^{-n} \qquad (1)$$

wobei n im sichtbaren Spektralgebiet konstant und auf Grund der Gültigkeit des Beerschen Absorptionsgesetzes von der Schichtdicke unabhängig ist. Die weitere Feststellung, daß der aus leuchtenden Flammen niedergeschlagene Ruß den gleichen Dispersionsverlauf aufweist, wie der in den Flammen selbst suspendierte Ruß, erlaubt die Folgerung, daß die optischen Eigenschaften von Flammenrußen lediglich durch den Verteilungsgrad der Rußteilchen bestimmt sind, d. h., daß die Lichtausbreitung in leuchtenden Flammen im besonderen Maße durch die Beugung des Lichtes an den Rußteilchen beeinflußt wird.

Experimentelle Untersuchungen über die Dispersion der Absorptionskonstanten von verschiedenen Flammenrußen und gleichzeitige übermikroskopische Teilchengrößenbestimmungen an den gleichen Objekten ergaben eine Beziehung, in der der Wert für die Konstante n aus obiger Gleichung (1) eine Funktion der Teilchengröße ist[2]). Eine Anwendung der Theorie der Optik trüber Medien[3]) auf das vorliegende Problem ergab eine sehr gute Bestätigung der experimentellen Ergebnisse[4]). In Abb. 1 ist der Durchmesser 2ϱ der Rußteilchen über den n-Wert aufgetragen. Die Darstellung zeigt, daß mit wachsendem Durchmesser der n-Wert ansteigt, d. h., daß die Dispersion größer und die Farbe der Rußsuspension

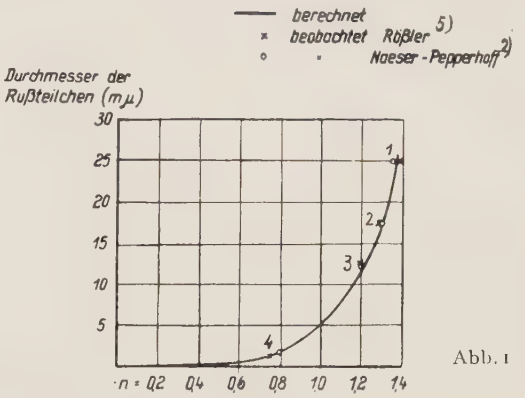


Abb. 1

1. Hefnerflamme; 2. Leuchtgas-Luft; 3. Stearinkerze; 4. Azetylen-Luft

in der Durchsicht rötlicher wird. Als untere theoretische Grenze für n ergibt sich der Wert Null; über den weiteren Verlauf der Funktion gibt der in Abb. 2 dargestellte und

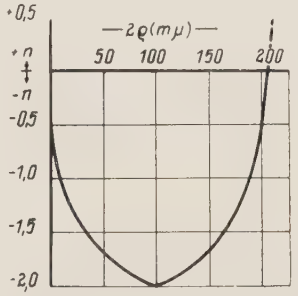


Abb. 2

nach der Mieschen Theorie der Optik trüber Medien berechnete Kurvenverlauf Aufschluß. Bei etwa $2\varrho = 100\,\mathrm{m}\mu$ erreicht n den Maximalwert — 2,0, um dann nahezu spiegelbildlich zum Kurvenanstieg abzufallen und bei etwa $2\varrho = 200\,\mathrm{m}\mu$ wieder gleich Null zu werden. Die durch eine gestrichelte Linie angedeutete Fortsetzung des Kurvenzuges soll aufzeigen, daß n oberhalb $2\varrho = 200\,\mathrm{m}\mu$ positive Werte annimmt.

Auf Grund dieses Zusammenhanges zwischen Teilchengrößen und optischen Eigenschaften läßt sich die Größe von Rußteilchen in einfacher Weise aus der Farbänderung einer Strahlung bestimmen, die eine auf einem Objektträger niedergeschlagene lichtdurchlässige Rußschicht durchsetzt.

Mit zunehmender Größe der Rußteilchen (von 0—100 mμ) wird die Farbänderung

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Becker, A., Ann. Physik (IV) **28**, 1017/31 (1909).

[2]) Naeser, G. und W. Pepperhoff, Arch. Eisenhüttenwes. **22**, 9/14 (1951).

[3]) Mié, G., Anm. Physik (IV) **25**, 377/445 (1908).

[4]) Pepperhoff, W., Optik **8**, 354/66 (1951).

der durchgelassenen Strahlung immer größer. Da der Wert für n im Sichtbaren konstant ist, wird eine Größenbestimmung in einer für die Praxis sehr einfachen Form durchführbar, wenn man die mit einem technischen Farbpyrometer in zwei Farben zu messende Änderung der Farbtemperatur einer Strahlung durch eine lichtdurchlässige Rußschicht mißt. Um von der Schichtdicke und Konzentration der Rußschicht unabhängig zu sein, muß außerdem die Schwächung der schwarzen Temperatur bestimmt werden.

Die Änderungen der Temperaturwerte durch eine Rußschicht, die aus Teilchen bestimmter Größe besteht, ergeben sich aus folgender Betrachtung:

Aus den Gesetzen der Temperaturstrahlung läßt sich ableiten, wie im Lichte eines Lichtfilters der wirksamen Wellenlänge λ_0 die schwarze Temperatur S_0 eines Strahlers durch das Absorptionsvermögen a der Rußschicht auf den Wert S' geschwächt wird:

$$\frac{1}{S'} = \frac{1}{S_0} + \frac{\lambda_0}{C_2} \cdot \ln \frac{1}{1-a}; \qquad (2)$$

$$C_2 = 1{,}435 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$$

Aus dem für Ruße in der Form

$$a = 1 - e^{-\frac{C}{\lambda^n}} \qquad (3)$$

gültigen Beerschen Absorptionsgesetz kann bei vorgegebenem n die Konstante C, die ein Maß für die Schichtdicke darstellt, berechnet werden. Nunmehr ergeben sich für diesen n-Wert nach Gleichung (3) die Absorptionsvermögen und nach Gleichung (2) die schwarzen Temperaturen S_1' und S_2' für die beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2, in denen die Farbtemperatur bestimmt wird. Nach der Definitionsgleichung für die Farbtemperatur errechnet sich diese durch die Rußschicht geänderte Farbtemperatur F' aus den beiden schwarzen Temperaturen zu

$$\frac{1}{F'} = \frac{\frac{1}{\lambda_1 \cdot S_1} - \frac{1}{\lambda_2 \cdot S_2}}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}}$$

In Abb. 3 ist als Beispiel für das Farb-Helligkeitspyrometer „Bioptix“[5]), das gleichzeitig die Farb- und schwarze Temperatur zu messen gestattet, ein Schaubild dargestellt, das die Größe der Rußteilchen in Abhängigkeit von den Änderungen der Farb- und schwarzen Temperaturen wiedergibt. Das Schaubild ist für ungeschwächte Farb- und schwarze Temperaturen $F_0 = S_0 = 1725^0$ C gezeichnet. Die praktischen Messungen erfolgen denkbar einfach. Ohne berußten Objektträger im Strahlengang werden die Temperaturen F_0 und S_0 eines Vergleichsstrahles gemessen, anschließend die durch die Rußschicht geschwächten Temperaturen F' und S'. Aus den angegebenen Formeln bzw. aus einem Schaubild läßt sich der Teilchendurchmesser entnehmen, dessen Bestimmung mit einem Fehler von etwa 10% behaftet sein mag.

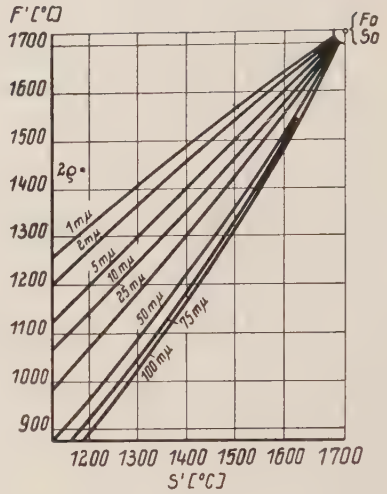


Abb. 3

Die durch den periodischen Verlauf der Funktion $2\varrho = f(n)$ mögliche Zweideutigkeit der Teilchengrößenbestimmung läßt sich unschwer vermeiden, wenn die Bedingungen der Rußherstellung variiert werden. Eine Vergrößerung des Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnisses hat z. B. die Entstehung gröberer Rußpartikel zur Folge, so daß entschieden werden kann, ob dem ermittelten Wert für n die entsprechende Teilchengröße auf dem an- oder absteigenden Ast der in Abbild. 2 dargestellten Funktion zugeordnet werden muß.

Zusammenfassung

Auf Grund des durch die Gesetze der Optik trüber Medien gegebenen Zusammenhanges zwischen Teilchengrößen und optischen Eigenschaften eines dispersen Systems läßt sich die Größe von Rußteilchen in einfacher Weise bestimmen. Die Dispersion der Absorptionskonstanten von Flammenrußen ist darstellbar durch $k_\lambda \sim \lambda^{-n}$, wobei der Wert für n — eine Konstante für das sichtbare Spektralgebiet — eine Funktion der Größe der Rußteilchen ist. Eine aus einer Flamme auf einem Objektträger niedergeschlagene lichtdurchlässige Rußschicht ändert gemäß ihrer Dispersion und Schichtdicke die Farb- und schwarze Temperatur der Strahlung einer Vergleichslichtquelle. Diese Änderungen lassen sich mit Hilfe von technischen Pyrometern mit ausreichender Genauigkeit ermitteln.

[5]) Naeser, G., Mitt. K.-W.-Inst. f. Eisenforsch. **18**, 21 (1936).

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering A.-G., Berlin
und dem ehemaligen Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft, Berlin-Dahlem

Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig (Benetzungszahl und Bearbeitungszahl*)

Von W. Neudert, Berlin, H. Röpke, Berlin und J. Reitstötter, München

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Oktober 1951)

Randwinkelmessungen ergeben nur bei ebenen, möglichst polierten und horizontalen Oberflächen des Festkörpers reproduzierbare Werte, da Unebenheiten, Klüfte und Spalten in der Oberfläche den Randwinkel unübersichtlich beeinflussen (1). Aus diesem Grunde sind Randwinkelmessungen bisher nur auf völlig ebenen, polierten Oberflächen ausgeführt. Zweck der vorliegenden Untersuchungen ist es, den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der festen Oberflächen auf den Randwinkel zu studieren, mit dem Ziel, diese Veränderungen empirisch zu einem System zur Charakterisierung des Rauhigkeitsgrades einer Fläche auszubauen. Die Untersuchungen wurden vorerst nur am System Metall/Öl und vergleichsweise Glas/Öl ausgeführt. Die Auswahl der Metalle als feste Phase trafen wir deshalb, weil sie eine grobqualitative Klassifizierung des Rauhigkeitsgrades zulassen, was im Hinblick auf die Fragestellung wichtig erschien. Als flüssige Komponenten verwandten wir Öle, um Verdunstungseffekte auszuschalten.

Wir benutzten:

a) Feste Oberflächen

1. Jenaer Geräteglas
2. Edelstahl (Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld) SSW 1880 (Cr, Ni, Mo) und SW 1880 (Cr, Ni)
3. Kupfer.

Diese Materialien unterwarfen wir verschiedenen mechanischen und chemischen Bearbeitungen, und zwar:

1. Glas
   a) Unbearbeitet (glatt, durchsichtig)
   b) geschliffen (mit Schmirgel; rauh, undurchsichtig)
2. Edelstähle
   a) unbearbeitet
   b) grob gefeuert
   c) fein gefeuert
   d) abgezogen
   e) kugelpoliert
   f) hochglanzpoliert
3. Kupfer
   a) unbearbeitet
   b) vorversilbert Schichtdicke: 0,00001 cm
   c) versilbert Schichtdicke: 0,003 cm
   d) stark versilbert Schichtdicke: 0,01 cm
   e) Ag aufgedampft in Vakuum Schichtdicke: 0,00007 cm

Da bereits geringfügige Verunreinigungen in der Grenzfläche eine beträchtliche Änderung des Randwinkels zur Folge haben können, wurden die festen Oberflächen vor jeder Randwinkelmessung sorgfältigst gereinigt.

b) Flüssigkeiten

1. Triölsäureglyzerinester (Triolein, chemisch reines Präparat, Merck)
2. Sesamöl (raffiniertes Naturprodukt, wie es in der Pharmazeutischen Industrie zur Anwendung gelangt. Die physikalischen Daten entsprachen den Vorschriften des DAB 6).

Die Randwinkelmessungen führten wir nach einer bisher unveröffentlichten Anordnung aus, über die später berichtet werden soll. Die Apparatur besteht aus 3 Teilen:

1. Tropfenjustiervorrichtung
2. Meßmikroskop
3. Beleuchtungsvorrichtung

Das zu untersuchende Material wird in Form einer Platte mit ebener Oberfläche vom gewünschten Bearbeitungsgrad auf der Justiervorrichtung horizontal eingerichtet und aus der Mikrobürette ein Tropfen des betreffenden Öles aufgebracht. Danach wird die Bürette so weit hochgezogen, daß sie vom Tropfen getrennt ist. Durch das ebenfalls vorher justierte Meßmikroskop wird nun der Tropfen anvisiert und scharf eingestellt. Durch Höhen- und Seitenverstellung kann das Bild des Tropfenprofiles nun so in das Blickfeld gebracht werden, daß man den drehbaren Faden des Fadenkreuzes als Tangente an den Tropfen anlegen und den Randwinkel am Goniometer ablesen kann. Die Messungen führten wir auf beiden Seiten des Tropfens mehrmals aus und bildeten den Mittelwert. Die Fehlergrenze der gemittelten Meßwerte schwankt bei den einzelnen Systemen. Der mittlere Gesamtfehler des Mittels liegt zwischen 1 und 5%. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur (20°) ausgeführt.

Zunächst stellten wir bei allen Grenzflächensystemen die Zeit fest, in der sich ein konstanter Randwinkel einstellt. Dies erfolgte — wie aus den Abb. 1—6 ersichtlich ist — bei allen Systemen nach 15 Min.

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951 in Köln von Josef Reitstötter.

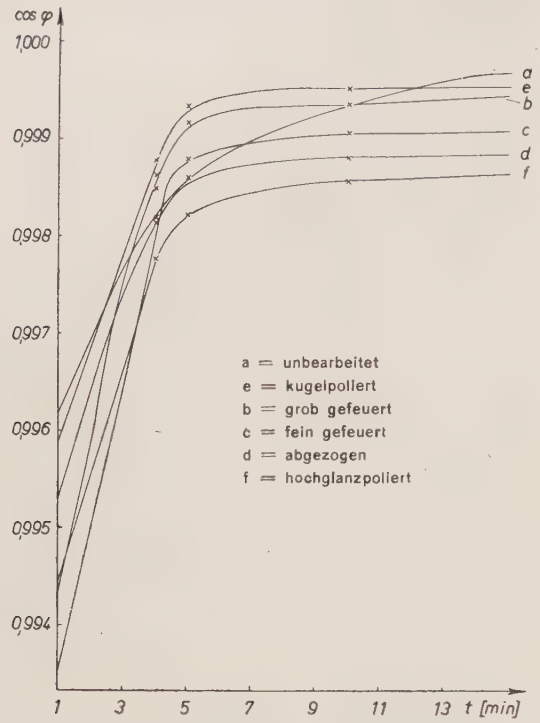


Abb. 1 Abhängigkeit der Größe des Randwinkels von der Ausbildungszeit — System: Triolein/SSW 1880

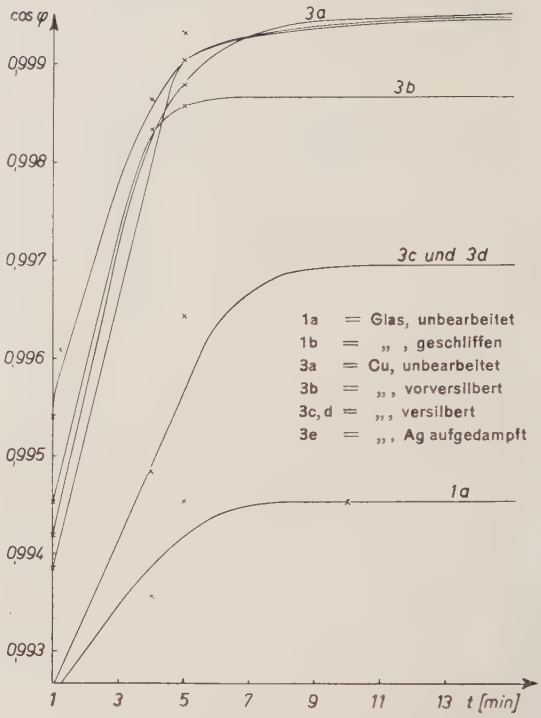


Abb. 3 Abhängigkeit der Größe des Randwinkels von der Ausbildungszeit — System: Triolein/Cu bzw. Glas

Beobachtungen über längere Zeitintervalle (in einigen Fällen bis zu 50 Stunden) ergaben keine Veränderungen mehr. Die Tropfen bildeten sich kreisförmig aus. Lediglich in den Fällen, wo es in der Natur der Bearbeitung lag, daß eine Riefung in der bevorzugten Richtung auftrat, wurden die Tropfen in dieser Richtung elliptisch verzerrt, was je-

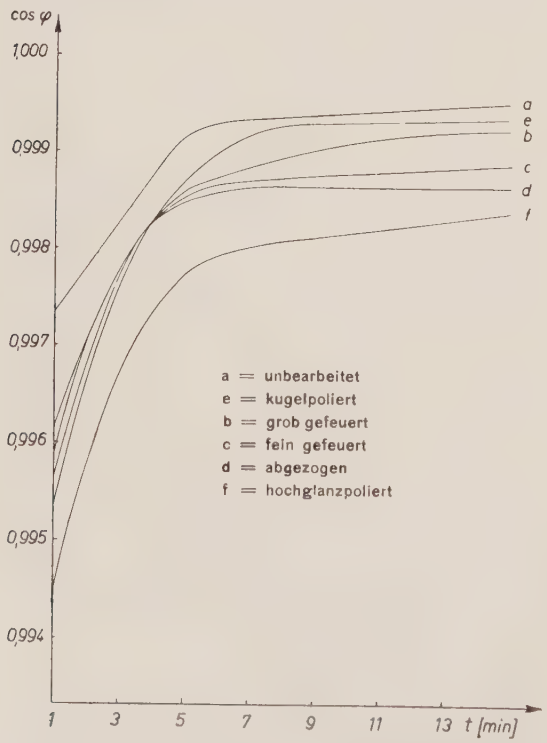


Abb. 2 Abhängigkeit der Größe des Randwinkels von der Ausbildungszeit — System: Triolein/SSW 1880

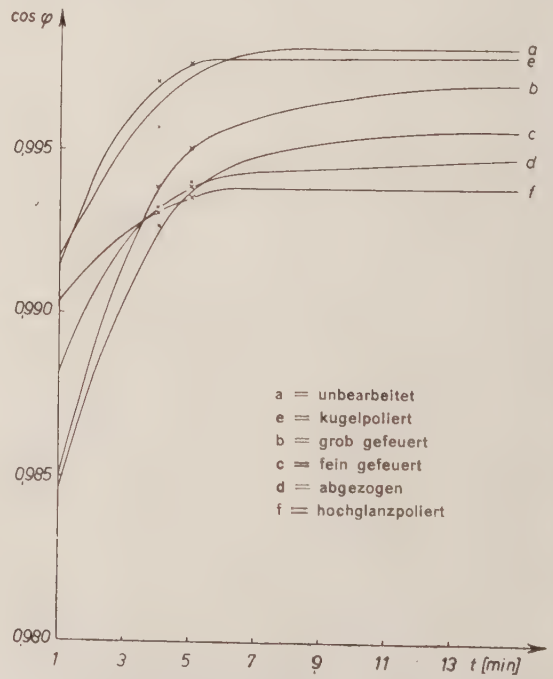


Abb. 4 Abhängigkeit der Größe des Randwinkels von der Ausbildungszeit — System: Sesamöl/SSW 1880

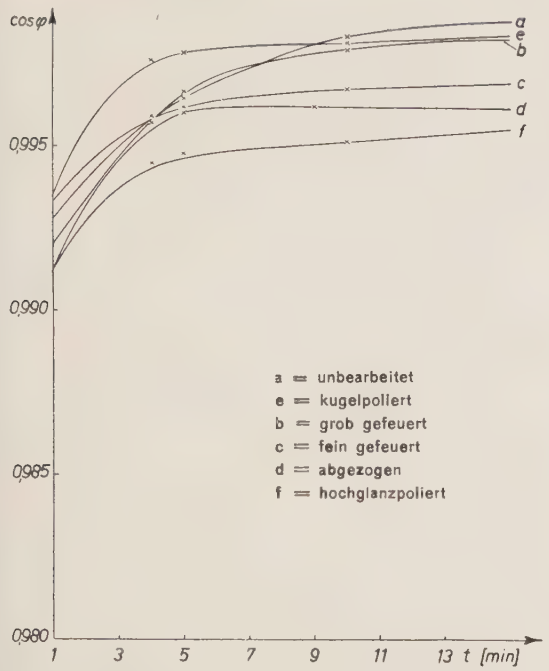


Abb. 5 Abhängigkeit der Größe des Randwinkels von der Ausbildungszeit — System: Sesamöl/SW 1880

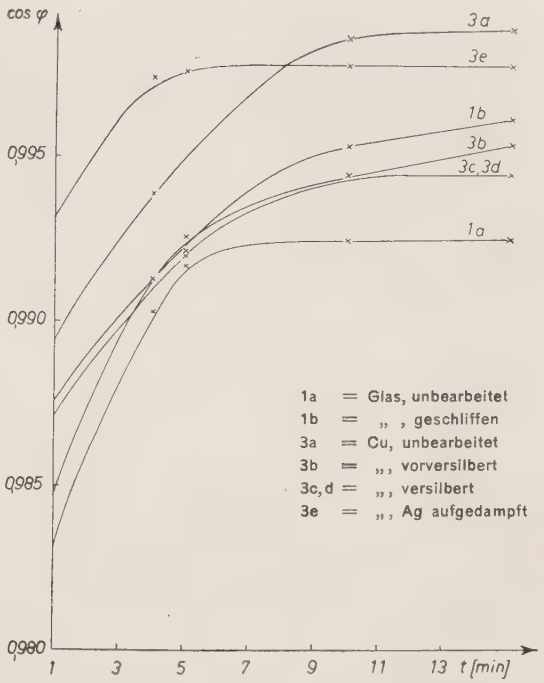


Abb. 6 Abhängigkeit der Größe des Randwinkels von der Ausbildungszeit — System: Sesamöl/Cu bzw. Glas

doch die Randwinkel selbst nicht nennenswert beeinflußt.

Die Meßergebnisse, von denen im Hinblick auf die Youngsche Beziehung nicht die eigentlichen Randwinkel, sondern deren Kosinuswerte angeführt sind, zeigen, daß die Randwinkel Funktionen der Zeit sind.

Man erkennt, daß der Randwinkel mit zunehmend feinerer mechanischer Bearbeitung, d. h. mit abnehmender Oberflächenrauhigkeit eines festen Materials kontinuierlich größer wird, bzw. die Kosinuswerte abnehmen. Eine scheinbare Ausnahme bilden die kugelpolierten Metallbleche, d. h. die Oberflächen mit dem zweitbesten Bearbeitungsgrad. Die auf ihnen gemessenen Randwinkel müßten nämlich nach der allgemein beobachteten Gesetzmäßigkeit einen wesentlich größeren Wert aufweisen. Beachtet man jedoch, daß infolge der enorm hohen Härte der Edelstahlbleche „die Kugelpolierung" nicht die erzielte Wirkung zeigte — (die Bleche erschienen nach der Bearbeitung wenig verändert!) —, so ordnen sich auch die Randwinkel auf diesen Oberflächen richtig ein, da der „tatsächliche" Rauhigkeitsgrad zwischen „unbearbeitet" und „grob gefeuert" liegt, wie es aus der Stellung der Randwinkel auf diesen Flächen hervorgeht.

Auch auf den Glasoberflächen und auf den versilberten Kupferblechen hat die Steigerung des Rauhigkeitsgrades eine Verkleinerung des Randwinkels zur Folge, während die Schichtdicke der Versilberung soweit einen Einfluß ausübt, als sie die Rauhigkeit beeinträchtigt.

Wir sind der Meinung, daß der Einfluß der Oberflächenrauhigkeit eine Folge der Kapillarwirkung ist, die den Tropfen nach allen Seiten auseinanderzutreiben trachtet und somit der Grenzflächenspannung fest/flüssig entgegenwirkt. Bestätigt wird diese Deutung durch die Tatsache, daß sich im Gegensatz zu den Oberflächen mit einem hohen mechanischen Bearbeitungsgrad auf den rauhen Flächen um die eigentlich benetzte Fläche herum eine dazu konzentrisch verlaufende hauchdünne Adsorptionsschicht bildet. Auf Flächen, die mit Chromschwefelsäure chemisch angeätzt worden sind, müßte also, da die Oberflächen zum Teil bis in ihre Kristallelemente aufgelockert sind, die Kapillarwirkung einen Maximalwert erreichen und der Randwinkel einen viel kleineren Wert als auf allen mechanisch bearbeiteten Flächen aufweisen. Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen auch diese Vermutung. So breitet sich auf solchen Flächen der Tropfen nahezu vollkommen aus und wurde sogar bei rechtwinklig gebogenen Oberflächen entgegen der Schwerkraft senkrecht nach oben gezogen, was nur eine Folge der großen Ka-

pillarwirkung sein kann. Es scheint hier eine ideale Benetzung vorzuliegen. Die Messung des Randwinkels ist nicht mehr möglich. Für die Verfolgung der Benetzungserscheinungen auf diesen Flächen dürfte sich der Tropfenausbreitungstest nach W. Neudert besser eignen (2).

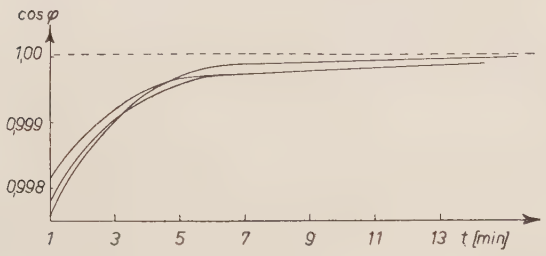


Abb. 7 Zeitlicher Verlauf der Änderung des Randwinkels

Abb. 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Randwinkeländerung auf chemisch angeätzten Metalloberflächen. Man sieht, wie die Randwinkel hier gegen 0 konvergieren.

Um die Benetzungsspannung der einzelnen Grenzflächensysteme besser miteinander vergleichen zu können, kann man, sofern nur die festen Oberflächen, nicht aber die Flüssigkeiten variiert werden, die Änderung des Randwinkels heranziehen. Da jedoch die Randwinkeländerungen häufig sehr klein sind und einen guten Überblick nicht gestatten, schlagen wir die Einführung des Begriffes: Benetzungszahl (Z) vor, die definitionsgemäß den tausendfachen Wert der Differenz $(1-\cos\varphi)$ darstellt; somit kann man schreiben: $Z = 1000\ (1-\cos\varphi)$.

Die Benetzungszahl nimmt infolgedessen mit steigender Benetzung ab, so daß der völligen Benetzung ($\cos\varphi = 1$) der Wert $Z = 0$, dem $\cos\varphi = 0$ der Wert $Z = 1000$ und der völligen Nichtbenetzung ($\cos\varphi = -1$) der Wert $Z = 2000$ zukommt.

In den Abb. 8 und 9 sind die erhaltenen Werte entsprechend den Abb. 1—6 für die Systeme Triolein bzw. Sesamöl graphisch dargestellt.

Infolge der erkannten Gesetzmäßigkeit, nach der der Randwinkel bei Konstanthaltung aller anderen Variablen eine Funktion des Bearbeitungsgrades darstellt, kann man die Randwinkelmessung zur qualitativen bzw. halbquantitativen Bestimmung des Bearbeitungsgrades bzw. der Oberflächenbeschaffenheit heranziehen. Zu diesem Zwecke wird die Einführung des Begriffes „Bearbeitungszahl" (B) vorgeschlagen. Die Bearbeitungszahl bewegt sich definitionsgemäß zwischen den Grenzen 0 und 100 und kann

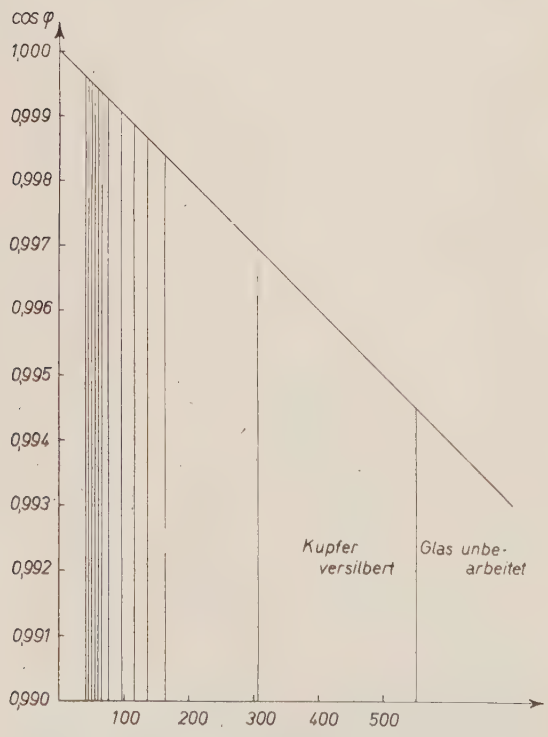


Abb. 8 Benetzungszahl verschiedener Oberflächen System: Triolein/feste Oberflächen (entspr. den Abb. 1—6)

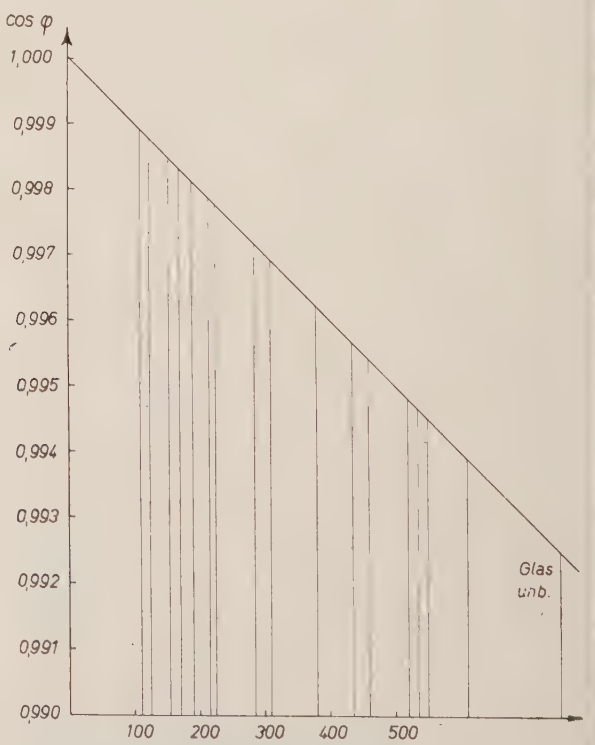
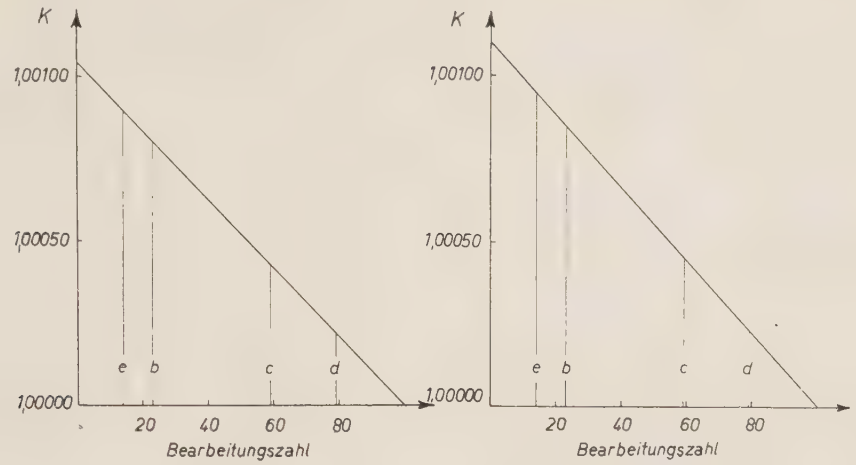


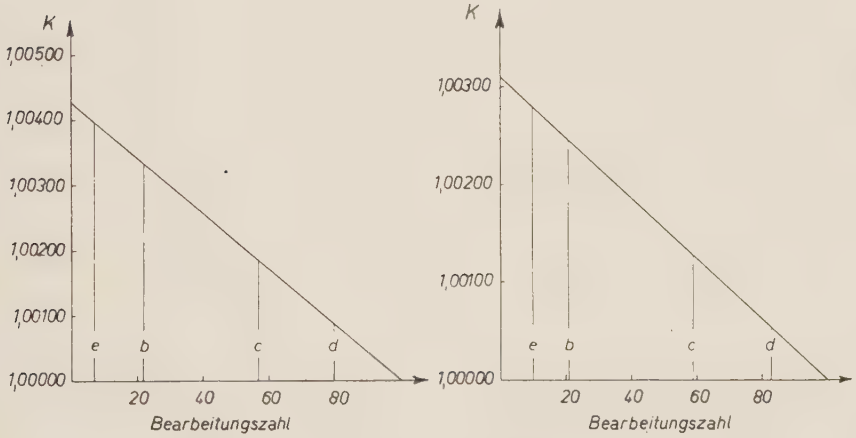
Abb. 9 Benetzungszahl verschiedener Oberflächen System: Sesamöl/feste Oberflächen (entspr. den Abb. 1—6)



a unbearbeitet, e kugelpoliert, b grob gefeuert, c fein gefeuert, d abgezogen, f hochglanzpoliert

Abb. 10 Bearbeitungszahl

System: Triolein/SSW Edelstahl System: Triolein/SW Edelstahl



a unbearbeitet, e kugelpoliert, b grob gefeuert, c fein gefeuert, d abgezogen, f hochglanzpoliert

Abb. 11 Bearbeitungszahl

System: Sesamöl/Edelstahl SSW System: Sesamöl/Edelstahl SW

als relatives, dimensionsloses Maß für die Oberflächenrauhigkeit und damit auch für den mechanischen Bearbeitungsgrad von Oberflächen angesehen werden. Es sei betont, daß wir uns hier nicht an irgendwelche Überlegungen anlehnen, sondern nur auf experimentelle Befunde stützen.

Setzt man den B-Wert für die Oberflächen mit den geringsten Unebenheiten — (in diesem Falle hochglanzpoliert) — gleich 100, den der unbearbeiteten gleich 0 und errechnet den Faktor K, um den der Kosinus des Randwinkels auf den verschiedenen Oberflächen des gleichen Materials größer ist als der der Hochglanzpolierten, so kann man die Funktion: K = f (B) zeichnen. In den Abb. 10 und 11 ist dies für die Systeme Triolein : Edelstahl SSW bzw. SW und Sesamöl : Edelstahl SSW bzw. SW entsprechend den Abb. 1, 2, 4 und 5 veranschaulicht. Da die tatsächliche Beziehung zwischen diesen beiden Flächen unbekannt ist, nehmen wir mit bewußter Willkür eine lineare Funktion an, d. h. also in dem K-B-Diagramm verbinden wir die Punkte für B = 0 und B = 100 durch eine Gerade. Durch die Einzeichnung der restlichen K-Werte auf diese Gerade ergeben sich dann die entsprechenden B-Werte dieser Oberflächen. Für die Gleichung dieser Geraden erhält man den mathematischen Ausdruck:

$$K = a - \frac{a-1}{100} \cdot B \text{ bzw. } B = \frac{a-k}{a-1} \cdot 100$$

a bedeutet hier den Ordinatenabschnitt und ist gleich dem K-Wert der unbearbeiteten Oberfläche. Ob die Funktion tatsächlich linear verläuft, mag dahingestellt bleiben,

zumal die eingeführte Bearbeitungszahl kein objektives Maß für den Rauhigkeitsgrad darstellt, sondern nur einen qualitativen Anhalt bietet. Bei der Betrachtung der graphischen Darstellung 10 und 11 ist die Analogie der B-Werte bei den einzelnen Bearbeitungsgraden auffallend, obwohl bei der Konstanthaltung der Bearbeitungsbedingungen keine besondere Sorgfalt angewandt worden ist.

Da die Randwinkelmessung relativ einfach und gut reproduzierbar ist, kann man sie zur Bestimmung des mechanischen Bearbeitungsgrades von Metallen und ganz allgemein zur Testung von Oberflächen mit verschiedenen Rauhigkeitsgraden heranziehen. Für eine solche Testung ist z. B. das Sesamöl infolge des größeren Randwinkelintervalls besser geeignet als Triolein, wobei natürlich nicht gesagt ist, daß sich hierfür nicht noch bessere Netzmittel finden lassen. Es bleibt außerdem freigestellt, welche Bezugseinheiten man bei den speziell betrachteten Systemen wählt.

Die praktischen Auswirkungen der beobachteten Gesetzmäßigkeit sind mannigfach. So ist es grundsätzlich möglich, den Benetzungsvorgang durch Beeinflussung des Rauhigkeitsgrades der Oberfläche in beiden Richtungen zu beeinflussen, was für viele Zweige der Praxis von Bedeutung sein dürfte.

Zusammenfassung

1. Die Benetzungsspannung an dem Grenzflächensystem fest/flüssig ist bei Konstanthaltung aller anderen Variablen eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit des festen Materials. Hierbei nehmen die Benetzungsspannung und damit auch der Kosinus des Randwinkels unabhängig vom Netzmittel mit steigender Rauhigkeit der benetzten Fläche zu. Der Randwinkel ist somit bei einem gegebenen Stoffpaar dem mechanischen Bearbeitungsgrad direkt proportional und kann durch ihn beeinflußt werden.

2. Mit Hilfe der Randwinkelmessung ist es möglich, relative Aussagen über die Benetzungstendenz einer Flüssigkeit auf den verschiedenen Oberflächen machen zu können, ohne die Oberflächen- und Benetzungsspannung selbst kennen zu müssen. Zu diesem Zwecke wird der Begriff „Benetzungszahl" (Z) eingeführt, der ein relatives und dimensionsloses Maß für die Netzkraft darstellt. Die Benetzungszahl nimmt definitionsgemäß mit steigender Benetzungsspannung linear ab, so daß einer idealen Benetzung (Randwinkel = 0°) die Benetzungszahl 0, der vollständigen Nichtbenetzung (Randwinkel = 180°) der Wert 2000 zukommt.

3. Die Randwinkelmessung kann ferner zur Bestimmung des relativen Bearbeitungsgrades bzw. zur beliebigen Testung von Oberflächen mit verschiedenem Rauhigkeitsgrad benutzt werden. Zu diesem Zwecke wird der Begriff „Bearbeitungszahl" (B) eingeführt, der sich definitionsgemäß zwischen den Grenzen 0 und 100 bewegt und ein vergleichendes, dimensionsloses Maß für die Oberflächenrauhigkeit der betreffenden festen Materialien darstellt. Die Bearbeitungszahl wächst hierbei mit fallender Benetzungstendenz einer beliebigen Flüssigkeit auf den festen Oberflächen.

4. Legt man auf Grund einer einmaligen Eichung eines bestimmten Stoffpaares fest/flüssig die Bearbeitungszahlen eines Materials fest, so ist es möglich, bei Konstanthaltung der Bearbeitungsbedingungen an anderen Materialien infolge der evtl. auftretenden Differenzen der entsprechenden Bearbeitungszahl qualitative Aussagen über den relativen Härtegrad bzw. die relative Sprödigkeit dieser Materialien zu machen.

5. Die Benetzungstendenz beliebiger Flüssigkeiten wird durch Aufrauhung fester Unterlagen gegenüber allen anderen Oberflächenbeschaffenheiten wesentlich vergrößert, so daß auf diese Weise Flächen mit idealer Benetzbarkeit hergestellt werden können.

Literaturverzeichnis

1) Petersen, W., Schwimmaufbereitung (Dresden 1936); dort weitere Literaturhinweise.

2) Neudert, W., Kolloid-Z. **118**, 113 (1950).

Die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken*)

Von A. v. Antropoff (Bonn)

Mitarbeiter: H. A. Propfe, K. Weil, F. Steinberg, L. Schaeben, F. Kalthoff, H. J. Schröder, L. Schmitz, R. Jünger und W. Jüngerich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Oktober 1951)

Meine Mitarbeiter und ich haben uns die Aufgabe gestellt, die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen von kleinsten bis zu höchsten Drucken unter möglichst einfachen Bedingungen zu untersuchen, um dadurch zu einer Gleichung für die Adsorptionsisothermen zu gelangen, die von kleinsten bis zu höchsten Drucken gelten soll und etwa der van der Waalsschen Gleichung für den Gaszustand entspricht. Als Adsorbens sollte deshalb ein Körper mit einfachem Atomgitter und homogener Oberfläche dienen. Wir wählten eine aktive Kohle (AKTII:

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951 in Köln.

Kohle von Leverkusen), die die erste Bedingung einigermaßen erfüllt. Daß die zweite Bedingung nicht erfüllt war, mußte in Kauf genommen werden. Als Adsorbende nahmen wir die Edelgase und Stickstoff, die Chemosorption ausschließen, keine permanenten Dipole und einfachste Gestalt besitzen. Um Komplikationen durch Kondensation zu vermeiden, wurden alle Messungen über der kritischen Temperatur des betreffenden Gases ausgeführt. Hier sei über die Ergebnisse berichtet, die wir mit Argon und Stickstoff bei Drucken von Hundertsteln Torr bis 385 Atmosphären und von —76 bis +25° C gewonnen haben.

Ich muß mit zwei Definitionen der adsorbierten Menge beginnen, da unter dieser zwei verschiedene Größen verstanden und oft durcheinandergeworfen werden: Man betrachtet zuweilen als adsorbiert alles Gas, das sich im Raum der adsorbierenden Kräfte befindet. Fast alle theoretischen Ableitungen führen direkt zu dieser Größe. Ich nenne sie die absolut adsorbierte Menge und bezeichne sie mit A_a. Direkt messen kann man aber nur den Überschuß an Gas im Adsorptionsraum gegenüber derjenigen Menge, die sich auch ohne adsorbierende Kräfte im selben Raum befinden würde. Ich nenne sie die differentiell adsorbierte Menge und bezeichne sie mit A_d. Der deutlichste Unterschied zwischen diesen beiden Größen besteht darin, daß bei konstanter Temperatur die absolute Adsorptionsisotherme mit steigendem Druck einem konstanten Wert, dem Sättigungswert zustrebt, bei dem die Gasmolekeln den Adsorptionsraum in dichtester Packung ausfüllen, während die differentielle Adsorptionsisotherme gleichzeitig gleich 0 wird, weil dann zwischen der Gasdichte im Gas- und im Adsorptionsraum kein Unterschied besteht.

Die ideale Adsorptionsgleichung

Als ideale Adsorptionsgleichung bezeichne ich eine Gleichung, die sich für die Adsorptionsisotherme aus dem Boltzmannschen Verteilungssatz und der van der Waalsschen Gleichung ergibt. Diese Ableitung führt direkt zur Adsorptionsisotherme als Funktion der Dichte, wie wir es brauchen, um ein Diagramm bis zu unendlich hohem Druck in endlichen Dimensionen zu erhalten. Nach dem Boltzmannschen „e-Satz“ ist das Verhältnis der Dichte im Adsorptionsraum zu der Dichte im Gasraum konstant. Bei großen Dichten müssen diese aber nicht auf das ganze Gasvolum, sondern auf das von Gasmolekeln freie Volum bezogen werden. Das gibt die Gleichung

$$\frac{A_a}{V - b' A_a} = q \frac{d}{1 - b\, d}, \qquad (1)$$

In dieser bedeuten A_a die Zahl der Mole im Adsorptionsvolum V, b' und b die molare Raumbeanspruchung der Gasmolekeln im Adsorptions- und im Gasraum, d die molare Dichte des Gases im Gasraum und q den Verteilungskoeffizient. Die Attraktionskonstante a von van der Waals setzen wir vorläufig gleich 0. Nach van der Waals ist b bei kleinen Dichten gleich dem 4fachen Eigenvolumen der Molekeln. Bei „unendlich“ hohem Druck muß aber b gleich dem Molvolum bei dichtester Kugelpackung werden. Für b' gilt das Gleiche im Adsorptionsraum. Wir machen vorläufig die vereinfachende Annahme, daß b' = b gleich dem einfachen Molvolum bei dichtester Kugelpackung ist und schreiben dafür B. Nach A_a aufgelöst erhalten wir die absolute Adsorptionsisotherme

$$A_a = \frac{q\, V\, d}{1 + B\,(q-1)\, d}. \qquad (2)$$

Aus dieser ergibt sich, indem wir V d abziehen, die differentielle Adsorptionsisotherme

$$A_d = \frac{q\, V\, d}{1 + B\,(q-1)\, d} - V\, d. \qquad (3)$$

Bezeichnen wir die Dichte des kondensierten Gases mit D, so ist B = 1/D oder D = 1/B.

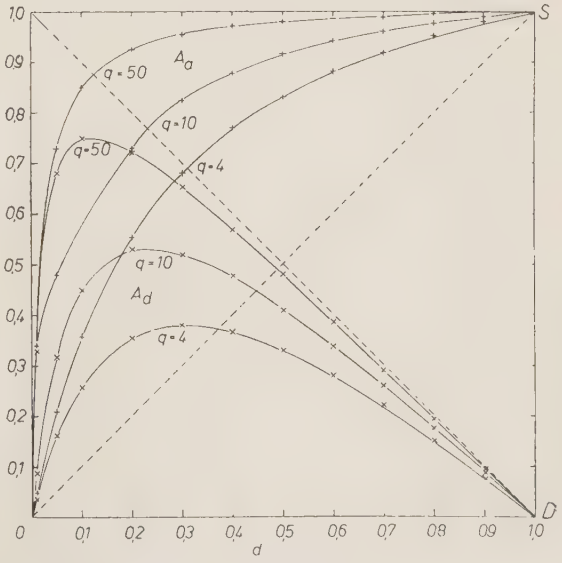


Abb. 1 Nach Gleichung 2 und 3 berechnete Adsorptionsisothermen mit willkürlichen Konstanten

Abb. 1 zeigt die nach diesen Gleichungen berechneten Isothermen für die willkürlich gewählten Werte $V = B = D = 1$ und $q = 4$, 10 und 50. Die absoluten Adsorptionsisothermen nähern sich mit zunehmender Dichte dem Wert 1, während gleichzeitig die differentiellen Adsorptionsisothermen nach der Erreichung eines Maximums auf 0 sinken. Die Ordinate der Diagonale OS stellt gleichzeitig die Dichte des Gases im Gasraum und die Gasmenge im Adsorptionsraum dar, wenn keine Adsorption, d. h. keine Verdichtung des Gases in diesem Raum vorliegt. Aus der absoluten Adsorptionsisotherme wird anschaulich die differentielle erhalten, indem von der ersteren die Höhe der Diagonale OS abgezogen wird.

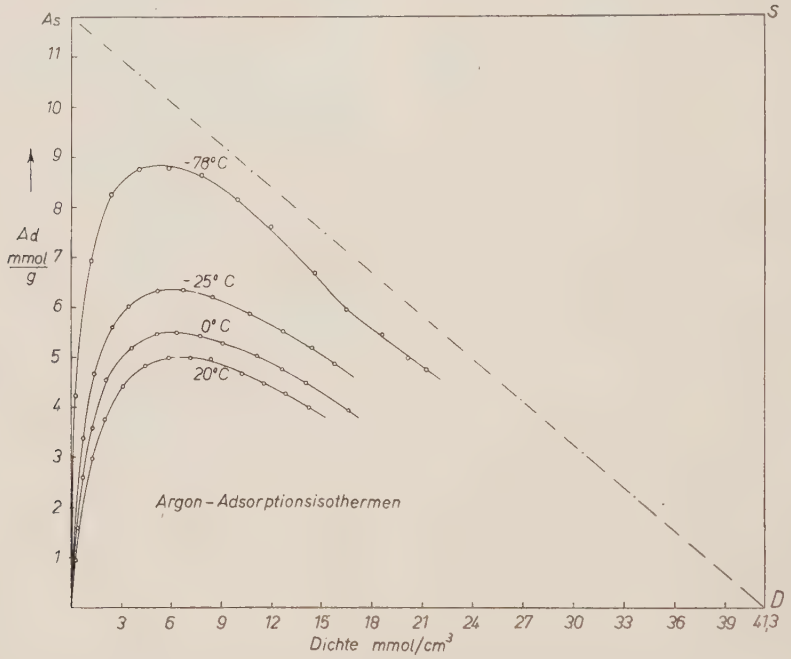


Abb. 2 Differentielle Adsorptionsisothermen des Argons

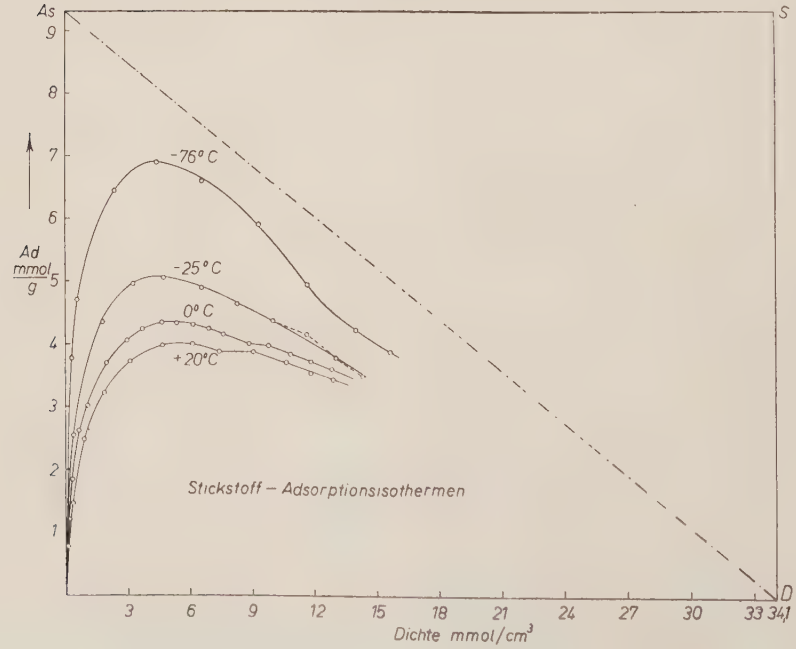


Abb. 3 Differentielle Adsorptionsisothermen des Stickstoffs

Die Versuchsergebnisse

Abb. 2 und 3 zeigen die erhaltenen differentiellen Adsorptionsisothermen des Argons und des Stickstoffs von $+20{,}0$, -25 und -76^0 C bis zum Druck von 384 at. Wie man sieht, entspricht ihr Verlauf qualitativ den mit der Gleichung (3) berechneten und in Abb. 1 dargestellten differentiellen Isothermen. Sie steigen bis zu einem Maximum an und streben dann annähernd dem Punkt D, den Dichten des festen Argons, bzw. Stickstoffs zu. Das gilt besonders für die -76 und -25^0-Isothermen des Argons und des Stickstoffs. Dagegen führen die 0 und $+20^0$ Isothermen des Argons zu kleineren und des Stickstoffs zu größeren Abszissenwerten. Die Unregelmäßigkeiten der -76^0 Argonisotherme und der -25 und -76^0 Stickstoffisothermen scheinen nicht auf Messfehlern zu beruhen, da sie wiederholt, und sogar mit zwei verschiedenen Apparaten erhalten wurden.

Ich kann mich hier mit diesen experimentellen Ergebnissen begnügen, da über die theoretischen Grundlagen schon früher berichtet wurde*) und ein ausführlicher Bericht über unsere gesamten Ergebnisse demnächst in der Kolloid-Zeitschrift erscheinen wird.

Diskussionsbemerkungen:

C. Schuster (Ludwigshafen). Nach welcher Methode wurden die Adsorptionsmessungen bei hohen Drucken durchgeführt?

Schlußreferat: Antropoff (Bonn).

Die Methode wird demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

*) A. v. Antropoff, Kolloid-Z. **98**, 249 (1942); Kolloid-Z. **99**, 35 (1942).

Aus dem Institut de Biologie physico-chimique, Paris

Der elektroviskose Effekt*)

*Von A. Dobry***)*

(Eingegangen am 30. September 1951)

An kolloiden Lösungen und Suspensionen sind eine große Anzahl von Viskositätsmessungen gemacht worden. Wenn aber diese Messungen auch leicht auszuführen sind, so ist ihre Interpretation längst nicht so einfach, besonders in einem ionisierenden Milieu. In einem nicht ionisierenden Lösungsmittel hängt die Viskosität von zwei Faktoren ab: von der Gestalt der Partikel und von deren Solvatationsgrad. In diesem Fall kann das Problem vom rein hydrodynamischen Standpunkt aus behandelt werden. In einem ionisierenden Mittel jedoch kommen zwei neue Faktoren hinzu: die Ionisation der Partikel selber und der Einfluß der elektrischen Doppelschicht, die mit der Zusammensetzung des Milieus variiert. In diesem Fall kann man mit Hydrodynamik allein das Problem nicht lösen. Die elektrischen Faktoren üben einen zusätzlichen Einfluß aus, den man als den elektroviskosen Effekt bezeichnet.

Dieser Effekt wurde bis jetzt einfach außer Acht gelassen. Dafür waren zwei Gründe vorhanden: Erstens lagen keine Ergebnisse vor, die die Existenz dieses Effektes einwandfrei nachzuweisen erlaubten, und zweitens ist die Theorie dieses Effektes, die schon im Jahre 1916 von Smoluchowski aufgestellt wurde, bis jetzt keiner einwandfreien experimentellen Prüfung unterworfen worden.

In den letzten Jahren fand man aber einige organische Kolloide, die in ionisiertem Zustand eine außerordentlich hohe Viskosität aufweisen. Diese Tatsache erfordert, daß das Problem des elektroviskosen Effektes gelöst werden muß.

Von Smoluchowski hat seine Theorie auf der Basis der elektrischen Doppelschicht aufgestellt, und nur für Teilchen mit Kugelgestalt. Seine Berechnungen führten zu einem komplizierten Ausdruck für die Viskosität der Suspensionen. In diesem Ausdruck kommt der elektrische Einfluß um so stärker zur Geltung, je kleiner der Durchmesser der Kugeln und je kleiner die Leitfähigkeit der Flüssigkeit sind. Seine Berechnung zeigt, daß der Durchmesser der Kugeln kleiner oder gleich 10^{-5} cm und die Leitfähigkeit kleiner oder gleich $2 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} sein müssen, damit der elektroviskose Effekt experimentell zu erfassen ist.

Objekte mit so kleinem Durchmesser sind im Mikroskop nicht sichtbar. Die Ausmessung ihrer Durchmesser war infolgedessen nicht durchführbar und die experimentelle Prüfung der Theorie bis vor kurzem unmöglich. Die Möglichkeit elektronenmikroskopischer Untersuchung hat diese Schwierigkeit beseitigt und die Nachprüfung gestattet.

Meine Arbeit teilt sich in: I. die experimentelle Prüfung der Theorie von Smoluchowski, II. den experimentellen Nachweis der Existenz des elektroviskosen Effektes.

*) Autor-Referat. Ausführliche Mitteilungen: A. Dobry, J. chim. phys. **47**, 402 (1950); **48**, 19 (1951).

**) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. Sept. 1951 in Köln.

I. Für die Prüfung der Theorie ist es notwendig, daß die Suspension die Hypothesen der Theorie befriedigt. Ich habe nur eine einzige Suspension gefunden, die gleichzeitig alle diese Bedingungen erfüllt, und zwar die wäßrige Suspension von Nitrozellulose.

Die mit dieser Suspension erhaltenen Resultate stehen in totalem Widerspruch mit der Theorie: die Viskosität ändert sich nicht mit der Leitfähigkeit der Flüssigkeit und sie ist für die vollkommen salzfreie Suspension 5 bis 16 mal kleiner als der nach der Theorie berechnete Wert.

II. Mit diesem negativen Resultat darf man sich die Frage stellen, ob der elektroviskose Effekt überhaupt existiert oder ob er vielleicht in anderen experimentellen Bedingungen zur Geltung kommt. In diesem Falle müßte er dann anderen Gesetzen folgen als denen der Theorie von Smoluchowski. Es war also auf jeden Fall notwendig, noch an anderen Suspensionen Untersuchungen vorzunehmen.

Zur Feststellung der Existenz des elektroviskosen Effektes ist es nicht mehr notwendig, daß die Suspension alle Bedingungen erfüllt, welche die Theorie verlangt; und dieses erlaubt eine größere Auswahl der Suspensionen. Es ist nur notwendig, daß man den Einfluß des elektrischen Faktors von dem der hydrodynamischen Faktoren trennen kann. Dieses wird dadurch erreicht, daß man den hydrodynamischen Faktor konstant hält, d. h. eine Suspension verwendet, die die Größe und die Form der Teilchen bei der Änderung des Milieus konstant beibehält. Man kann so mit Suspensionen der Teilchen beliebiger Form arbeiten, unter der Bedingung, daß diese nicht quellen und chemisch nicht angreifbar sind. Jede Variation der Viskosität bei der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit ist dann dem elektroviskosen Effekt zuzuschreiben.

Aus mehreren Gründen habe ich für diese Untersuchungen die Suspension von Karborundum im Wasser gewählt. Mir stand eine chemisch gereinigte, aber gealterte Suspension zur Verfügung. Sie war 13 Jahre lang unter destilliertem Wasser aufbewahrt. Diese Suspension wurde als solche untersucht, dann verschiedenen Reinigungen unterworfen und abermals untersucht.

Die Resultate dieser Messungen zeigen, daß diese Suspension je nach dem Reinigungsgrad verschieden starken elektroviskosen Effekt aufweist. Je höher der Reinigungsgrad, desto kleiner ist der Effekt, um schließlich bei einer vollkommen gereinigten Suspension gleich Null zu werden. Dieser Effekt folgt aber nicht der Theorie von Smoluchowski, denn:

a) die Variation der Viskosität hängt von dem Logarithmus der Leitfähigkeit und nicht von der Leitfähigkeit selber ab,

b) er äußert sich in einem Leitfähigkeitsgebiet und bei Teilchengrößen, bei denen er nach v. Smoluchowski gleich Null sein müßte.

Dieses verschiedene Verhalten ein und derselben Karborundumsuspension muß auf einer Verschiedenheit der Oberfläche der Teilchen beruhen. Die Teilchen der gealterten Suspension sind wahrscheinlich mit einer monomolekularen Schicht von Kieselsäure überzogen. Infolgedessen spielt in dem Effekt die Oberfläche eine große Rolle. Je größer das Verhältnis der Oberfläche zu dem Gesamtvolumen der Teilchen ist, desto stärker muß der elektroviskose Effekt zur Geltung kommen. Er muß am stärksten bei den ionisierten Makromolekülen sein. Bis jetzt hat man versucht, den enormen Viskositätsunterschied zwischen der ionisierten und der nicht ionisierten Polyakrylsäure durch rein hydrodynamische Überlegungen der Formänderung zu erklären. Auf Grund der hier beschriebenen Resultate bin ich nicht sicher, daß es der einzige Faktor ist.

Diskussionsbemerkung

Jürgen-Lohmann (Köln). Ist es versucht worden, das ζ-Potential der Suspensionsteilchen zu messen?

Schlußreferat: A. Dobry (Paris).

Leider ist das ξ Potential keine experimentell meßbare Größe. Es wird aus der Wanderungsgeschwindigkeit berechnet. Die entsprechende Gleichung enthält aber eine unbekannte Größe: die Dielektrizitätskonstante in der Doppelschicht selber. Streng genommen kann man das ξ Potential nicht berechnen. Im allgemeinen wird diese Dielektrizitätskonstante gleich der der Gesamtflüssigkeit gesetzt, was aber unzulässig ist.

Die Gleichung von Smoluchowski des elektroviskosen Effektes enthält aber den Wert des ξ Potentials. Man kann aber diese Schwierigkeit umgehen, indem man in der Smoluchowskischen Gleichung das ζ Potential durch den Ausdruck

$$u = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \text{ bzw. } u = \frac{D\xi}{6\pi\eta}$$

ersetzt. Die unbekannte Dielektrizitätskonstante befindet sich dann im Nenner und im Zähler und fällt weg. So bleibt nur die experimentell meßbare Größe u der Wanderungsgeschwindigkeit übrig.

Führt man aber trotzdem die Berechnung des ξ Potentials wie üblich aus, so stellt man fest, daß dieses Potential keinen nennenswerten Unterschied im Laufe der Dialyse der Suspension erleidet.

Aus dem Laboratorium Krefeld der Farbenfabriken Bayer, Dormagen

Neue Einblicke in den Deformationsvorgang der Zellulosegele durch „vollständige" röntgenographische Orientierungsmessungen*)

Von W. Kast

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Oktober 1951)

Einleitung:

Der Orientierungszustand ist für die Faserstoffe von doppelter Bedeutung, indem er einerseits durch den Streckvorgang bestimmt, andererseits aber die technologischen Eigenschaften mitbestimmend erscheint. Von einer Erweiterung seiner Beschreibung können also neue Einblicke in beide Zusammenhänge erwartet werden. Das hier zu diskutierende Material bezieht sich auf den Deformationsvorgang. Es entstammt den sog. „vollständigen" röntgenographischen Orientierungsmessungen, die von Kast und Prietzschk[1]) sowie von Hermans und Kast[2]) in dieser Zeitschrift bereits ausführlich dargestellt sind, so daß wir uns auf einen kurzen Abriß beschränken können, um die hier behandelte Problemstellung verständlich zu machen.

Den Ausgangspunkt bildet die Feststellung, daß die (azimutale) Intensitätsverteilung längs eines Interferenzringes des Röntgendiagramms einer Faser eine direkte Aussage nur über die Richtungsverteilung der Lote auf den betreffenden Netzebenen ihrer kristallinen Bereiche gestattet. Für die Bestimmung der in erster Linie interessierenden Richtungsverteilung der Kristallitachsen (Molekülachsen) müßte also ein Meridianreflex, d. h. der Reflex einer zu den Achsen senkrechten (diatropen) Fläche herangezogen werden. Die häufig geübte Benutzung eines Äquatorreflexes für diesen Zweck setzt aber die Existenz einer Korrelation zwischen den Richtungsverteilungen der Achsen und der auf ihnen senkrechten Normalen der betreffenden achsenparallelen (paratropen) Flächen voraus. Eine solche ist ohne weiteres gegeben, wenn die kristallinen Bereiche als zylindrische Stäbchen betrachtet werden können, die ihre Achsen in die Dehnungsrichtung zu stellen suchen. Und diese Voraussetzung ist offenbar erfüllt, wenn alle Äquatorreflexe dieselbe azimutale Schwärzungsverteilung zeigen. Das ist im allgemeinen aber nicht der Fall; vielmehr besitzt der Reflex A_0 der Fläche 101 meist eine merklich schärfere Verteilung als die anderen Äquatorreflexe. Dieser Befund veranlaßte Kratky[3]) zu der Annahme, daß die kristallinen Bereiche der künstlichen Zellulosefasern nicht zylindrische Stäbchen, sondern flache Blättchen darstellen, die die Fläche 101 als Blättchenebene haben. Daraus kann dann eine bevorzugte Einstellung der Blättchenebenen in die Dehnungsrichtung resultieren, während die Ausrichtung der schmalen Seitenflächen 101 (Äquatorreflex A_3) und damit auch die der Achsen demgegenüber zurückbleiben. Unter diesen Umständen existiert von vornherein keine Beziehung mehr zwischen der Schwärzungsverteilung des Äquatorreflexes A_0 und der Richtungsverteilung der Achsen, es sei denn, man führe eine solche durch bestimmte Annahmen herbei. Kratky[4]) tut das, indem er den zwischen die kristallinen Bereiche geschalteten nichtkristallinen Gebieten eine so leichte Beweglichkeit zuschreibt, daß die Gitterbereiche der angenommenen affinen Verzerrung des Raumes bei der Verstreckung mit ihren Achsen und mit ihren Blättchennormalen folgen können. Diese Beziehung benutzen heißt aber, in die Auswertung der Orientierungsmessungen bereits eine theoretische Vorstellung hineintragen.

I. Das Problem des Blättcheneffektes

Als erster umging Hermans[5]) diese Schwierigkeit, indem er die Orientierung der Achsen auf dem Wege über die azimutalen Schwärzungsverteilungen zweier Äquatorreflexe, der Reflexe A_0 und A_3 der Blättchenfläche 101 und der darauf nahezu senkrecht stehenden Seitenfläche 101 nämlich, eindeutig bestimmte. Er entnimmt dazu den Schwärzungsverteilungen die Schwan-

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. Sept. 1951 in Köln.

[1]) Kast, W. u. A. Prietzschk, Kolloid-Z. **114**, 23 (1949).

[2]) Hermans, P. H. u. W. Kast, Kolloid-Z. **121**, 21 (1951).

[3]) Baule, B., O. Kratky u. R. Treer, Z. phys. Chem. **B 50**, 280 (1941).

[4]) Baule, B., Kratky, O. u. R. Treer, s. [3]).

[5]) Hermans, J. J., P. H. Hermans, V. Vermaas u. A. Weidinger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **65**, 427 (1946).

kungsgrößen $\overline{\sin^2 \alpha_0}$ und $\overline{\sin^2 \alpha_3}$ der Lote auf diesen beiden Flächen und erhält daraus die Schwankungsgröße der Achsen $\overline{\sin^2 \beta} = \overline{\sin^2 \alpha_0} + \overline{\sin^2 \alpha_3}$ und den röntgenographischen Orientierungsfaktor $f_x = 1 - 2/3 \cdot \overline{\sin^2 \beta}$.

Wir selbst[6]) versuchten noch direkter vorzugehen und konnten dabei zeigen, daß die azimutale Schwärzungsverteilung des Meridianreflexes II_0 der diatropen Fläche 020 mit der Richtungsverteilung der Achsen identisch ist, wenn man das Faserbündel um den Glanzwinkel dieses Reflexes gegen den Röntgenstrahl neigt (schiefe Aufnahmen). Dadurch wird dann die volle Richtungsverteilungskurve erhalten. Für die Kennzeichnung der erreichten Orientierung beschränken wir uns aber gleichfalls auf eine Zahlenangabe, auf die Angabe nämlich der Halbbreite β_h oder der Schärfe $1/\beta_h$ der Schwärzungsverteilung.

Bezüglich der Orientierung der Achsen genügt eine der Angaben $\sin^2 \beta$ oder β_h im allgemeinen, um die Richtungsverteilung hinreichend zu charakterisieren. Das zeigt der eindeutige Zusammenhang dieser beiden Größen selbst noch im Falle zweier so verschiedener Viskosefasern, wie der im Streckspinnverfahren in Wasser gesponnenen „Lanusa“[7]) und der nach Art der Lilienfeldseide in Schwefelsäure hoher Konzentration gefällten „Sedura“[8]) (Abb. 1). Hier

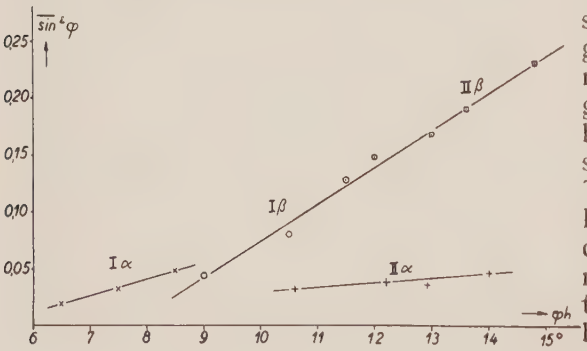


Abb. 1 Zusammenhang zwischen den Halbbreiten φ_h und den Schwankungsgrößen $\overline{\sin^2 \varphi}$ der Schwärzungsverteilungen verschiedener Röntgenreflexe
I Sedura, II Lanusa, α Reflex A_0, β Reflex II_0

[6]) Kast, W. u. A. Prietzschk, s. [1]).

[7]) Eingetr. Warenzeichen der B.A.S.F. Wir verdanken diese Proben der Freundlichkeit von Herrn Dr. Lieseberg, Ludwigshafen.

[8]) Eingetr. Warenzeichen der Ver. Glanzstoff-Fabriken. Wir haben Herrn Prof. Dr. Hermans, Utrecht, für die freundliche Überlassung dieser Proben nebst der von ihm bestimmten $\sin^2$-Werte wie auch für seine bereitwillige Durchmessung unserer „Lanusa“-Proben sehr zu danken.

entsprechen den größeren Halbbreiten durchgängig auch größere Schwankungsquadrate. Dehnt man die Messungen aber auch auf die Orientierung der Blättchennormalen aus, so unterscheiden sich die Halbbreiten des Äquatorreflexes A_0 bei beiden Fasern zwar sehr deutlich, die Schwankungsquadrate $\overline{\sin^2 \alpha_0}$ aber kaum. Da nun die Schwankungsgröße $\overline{\sin^2 \alpha_0}$ wegen des in die Mittelwertsbildung eingehenden Produktes $J(\alpha) \cdot \sin^2 \alpha$ besonders auf den Schwärzungsverlauf bei Winkeln entspricht, die größer sind als der Halbwertswinkel α_h, so kann dieser Befund dahin gedeutet werden, daß die Verteilungskurven der Blättchennormalen bei Sedura für ihre schmalen Halbwertsbreiten verhältnismäßig zu breite Füße besitzen. (Sie könnten also aus zwei Kurven mit verschiedenen Halbwertsbreiten zusammengesetzt sein, von denen die schmälere der Blättchen-Orientierung in dem schnell koagulierten und stark geschrumpften Mantel, die breitere der Blättchenorientierung in dem bei der Verstreckung noch nicht durchkoagulierten Inneren entsprechen sollte.) Jedenfalls aber spricht die Tatsache, daß bei etwa gleichem Charakter der Richtungsverteilung der Achsen die Verteilungskurven der Blättchennormalen ganz verschiedene Formen haben können, gegen die Kratkysche Theorie, die für beide Orientierungen denselben Ansatz benutzt.

Beide Methoden der Orientierungsmessung, die von Hermans wie die unsrige, gestatten aber auch eine direkte Bestimmung der zwischen den Richtungsverteilungen der Achsen und der Blättchennormalen bestehenden Korrelation und damit die Entscheidung darüber, ob die von Kratkys Theorie geforderte Beziehung in jedem Falle gegeben ist. Wir vermessen dazu außer dem Meridianreflex II_0 auch den Äquatorreflex A_0 und können die fragliche Korrelation dann durch das Verhältnis der Halbbreiten α_h und β_h, das sog. Orientierungsverhältnis O_v ausdrücken, während sich bei Hermans das Verhältnis der Schwankungsgrößen $\overline{\sin^2 \alpha_0}$ und $\overline{\sin^2 \alpha_3}$ dafür bietet, das als paratropes Verhältnis P_v bezeichnet wird. Wir haben in unserer gemeinsamen Arbeit[9]) beide Verhältnisse nach den Kratkyschen Ansätzen für den Stäbchenfall wie für den Blättchenfall berechnet und konnten so feststellen, daß sich unter den gemessenen Verhältniswerten wohl solche finden, wie sie die Theorie für die Blättchen verlangt,

[9]) Hermans, P. H. u. W. Kast s. [2]).

aber auch solche, die der Theorie für Stäbchen entsprechen, wie auch alle möglichen Zwischenwerte. Wir konnten weiter zeigen, daß es nicht möglich ist, Formänderungen der Gitterbereiche dafür verantwortlich zu machen, eine Auffassung, der sich unterdessen auch Kratky[10]) angeschlossen hat. Es bleibt vielmehr nichts Anderes übrig, als in allen Fällen eine Blättchenform anzunehmen, die unabhängig von den Orientierungsmessungen durch eine Reihe anderer Befunde wie z. B. durch die Kleinwinkelstreuung sicher belegt erscheint. So stellt sich also das Problem, warum bei gegebener Blättchenform doch der Blättcheneffekt, d. h. die bevorzugte Einstellung der Blättchenebenen in die Dehnungsrichtung in so verschiedenem Maße in Erscheinung tritt.

II. Der Blättcheneffekt und die Zahl der Haftpunkte

Kratky und Mitarbeiter[11]) haben dasselbe Problem kürzlich mit ihrem neuen Modell der Mizellketten mit ebenen Scharnieren angegangen. Wir möchten hier aber einen Gedanken von Hermans und Verf.[12]) weiterverfolgen, die die Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten in dem verschiedenen Vernetzungsgrad der Zellulosegele gesucht haben. Dem liegt die Überlegung zugrunde, daß bei der Verstreckung eines vernetzten Systems im Verhältnis zu den Längskräften, die die Achsen der kristallinen Bereiche in die Richtung der Faserachse zu stellen suchen, umso stärkere Querkräfte auftreten müssen, je stärker die Vernetzung ist, und daß diese Querkräfte es sind, die die Blättchenflächen senkrecht zum Faserradius stellen. Daraus würde aber folgen, daß der Blättcheneffekt umso größer gefunden werden muß, je kleiner der Quellungsgrad des Geles, je höher die Zellulosekonzentration der Spinnlösung oder je größer der Durchschnittspolymerisationsgrad der Zellulosemoleküle ist.

Zur Prüfung dieser Folgerung haben wir den Blättcheneffekt aus einschlägigem experimentellem Material aus dem Zelluloseforschungsinstitut von Hermans wie aus unserem Laboratorium ermittelt und in den folgenden Abbildungen 2 und 3 in Abhängigkeit von den vorgenannten Größen dargestellt. Als Bezugspunkt für den Blättcheneffekt wurden dabei die nach der Kratkyschen Deformationstheorie für blättchenförmige Teilchen berechneten Werte des Orientierungsverhältnisses ($O_{v\,\mathrm{theor}}$) bzw. des paratropen Verhältnisses ($P_{v\,\mathrm{theor}}$) benutzt. Die Ordinaten enthalten daher die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Verhältniswerten und zwar mit umgekehrtem Vorzeichen, weil der Blättcheneffekt mit zunehmenden Verhältniswerten abnimmt. Die gestrichelte Linie entspricht also dem theoretischen Effekt, die positiven Zahlen von ($O_{v\,\mathrm{theor}}$-O_v) bzw. ($P_{v\,\mathrm{theor}}$-P_v) zeigen größere, die negativen kleinere Blättcheneffekte an.

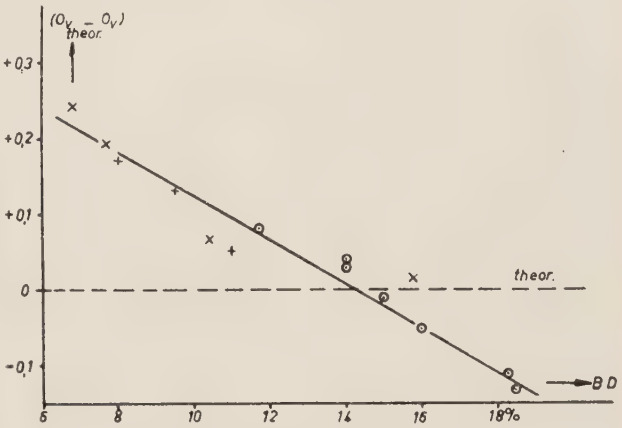


Abb. 2 Blättcheneffekt und Bruchdehnung von Kunstseiden nach Verstreckung in verschiedenen Quellungszuständen

Abb. 2 bezieht sich auf Verstreckungen in verschiedenen Quellungszuständen; da letztere aber zahlenmäßig nicht erfaßbar waren, ist als Abszisse die Bruchdehnung BD aufgetragen worden, die sich nach dem Verstrecken einstellte. Dabei ergibt sich eine von oben links nach unten rechts abfallende Gerade. Rechts unten liegen die Meßwerte (-o-o-)von Kupferkunstseiden, die im gewöhnlichen Verfahren im Spinntrichter verstreckt wurden. Sie haben also noch einen sehr hohen Quellungsgrad und zeigen, wie erwartet, kleine Blättcheneffekte, die z. T. deutlich unter dem theoretischen Wert liegen. Die links oben anschließenden Meßpunkte (-+-+-) sind an Kupferkunstseiden erhalten, die außerhalb des Spinntrichters, nach beendeter Koagulation also und daher in einem merklich kleineren Quellungszustand, noch in verschiedenem Maße nachgestreckt wurden. Noch höhere Blättcheneffekte finden sich bei einigen Azetatstreckseiden (-×-×-), die nachträglich verseift

[10]) Kratky, O., G. Porod u. E. Treiber, Kolloid-Z. **121**, 1 (1951).
[11]) Kratky, O., G. Porod u. E. Treiber s. [10]).
[12]) Hermans, P. H. u. W. Kast, s. [2]).

und weiter verstreckt wurden. Andere Muster[13]) dieser Kunstseiden aber weisen als Folge der Verwendung höherer Temperaturen bei der Verseifung wesentlich kleinere Blättcheneffekte auf.

Alle diese Versuchsseiden aber besitzen eine umso höhere Bruchdehnung, je kleiner der Blättcheneffekt gefunden wurde. Auch dadurch wird unsere Auffassung bestätigt, wonach der Blättcheneffekt ein Maß für die Vernetzung des Zellulosegels darstellt; denn es ist klar, daß die Dehnbarkeit durch eine stärkere Vernetzung beeinträchtigt wird.

Die Abhängigkeit des Blättcheneffektes von der Zellulosekonzentration c_{Cell} der Spinnlösung ist in Abb. 3a dargestellt.

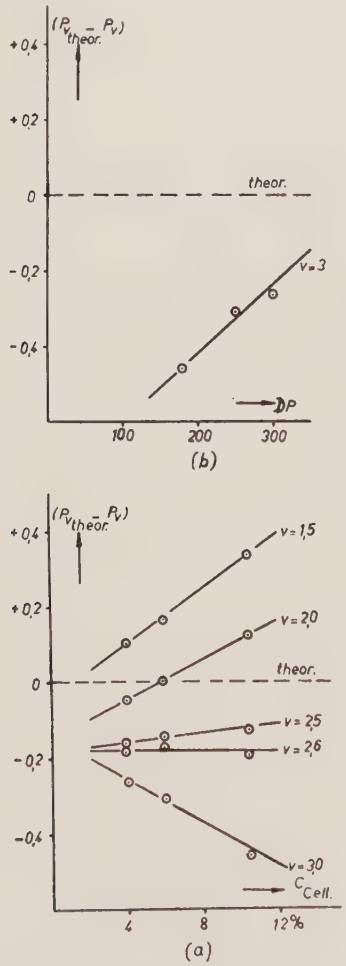


Abb. 3 Der Blättcheneffekt in Abhängigkeit
a) von der Zellulosekonzentration;
b) vom Durchschnittspolymerisationsgrad

[13]) Wir verdanken diese interessanten Proben der Freundlichkeit von Herrn Dr. Sippel von der Deutschen Rhodiaceta A. G., Freiburg i. Br.

Als Parameter wurde dabei die Verstrekkung, gemessen in Vielfachen der Ausgangslänge, aufgetragen. Insbesondere bei kleinen Verstreckungen stellt sich ein Blättcheneffekt ein, der im erwarteten Sinne mit der Konzentration zunimmt. Bei höheren Verstreckungen tritt dieser Effekt zurück, worauf noch zurückzukommen sein wird. Zunächst unerwartet erscheint das Umschlagen des Effektes in eine kräftige Abnahme mit wachsender Konzentration bei der höchsten angewendeten Verstreckung ($v = 3$). Man muß aber bedenken, daß das Spinnen von Kunstseiden nur in einem engen Viskositätsbereich der Spinnlösungen möglich ist. Infolgedessen mußte zum Verspinnen von Lösungen höherer Konzentration der Durchschnittspolymerisationsgrad herabgesetzt werden. Bei der Verstreckung $v = 2{,}6$, bei der der Blättcheneffekt von der Konzentration unabhängig gefunden wird, heben sich also die Zunahme der Zahl der Haftpunkte durch die wachsende Konzentration und ihre Abnahme durch den sinkenden mittleren Polymerisationsgrad gerade auf, bei noch höheren Verstreckungen überwiegt dann der Einfluß des Polymerisationsgrades. Gegen den Durchschnittspolymerisationsgrad aufgetragen (Abb. 3b) zeigt der Blättcheneffekt jetzt die erwartete Zunahme mit der Kettenlänge der Zellulosemoleküle.

III. Der Blättcheneffekt und die Lebensdauer der Haftpunkte

Die Abnahme des Blättcheneffektes mit wachsender Verstreckung, die in der Kurvenschar der Abb. 3a zum Ausdruck kommt, wurde schon in der gemeinsamen Arbeit von Hermans und Kast[14]) festgestellt. Sie wird besonders deutlich, wenn über dem Orientierungsgrad f_x als Maß für die erreichte Orientierung nicht, wie damals, das paratrope Verhältnis P selbst, sondern die oben besprochene Ordinate ($P_{v\,theor} - P_v$) aufgetragen wird, weil dadurch der Blättcheneffekt über Kratkys theoretischem Wert als Bezugslinie erscheint (Abb. 4). Die Kurve verbindet die Meßwerte für verschieden stark verstreckte Viskosefasern. Sie beginnt bei kleinen Orientierungsgraden, also geringen Verstreckungen, mit dem vollen theoretischen Wert des Blättcheneffektes, der bis etwa $f_x = 0{,}4$ beibehalten wird. Dann biegt sie erst langsam, von $f_x = 0{,}8$ an aber steil nach unten um und nähert sich schließ-

[14]) Hermans, P. H. u. W. Kast, s. [2]).

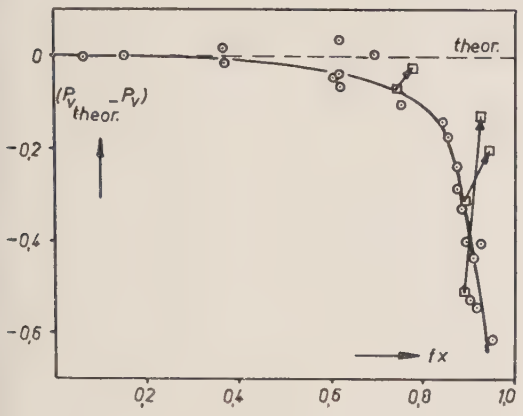


Abb. 4 Blättcheneffekt und Orientierungsgrad bei verschiedenen Viskosefasern.
(Pfeile: Nachstreckung von Viskose-Cord-Kunstseiden)

lich schnell dem Nullwert des Blättcheneffektes, der für diese hohen Orientierungen nahe bei der Ordinate — 1,0 liegen würde. Alle diese Verstreckungen erfolgten in üblicher Weise im noch gar nicht oder wenigstens erst teilweise umgewandelten Zustand. Eine Nachstreckung, wie sie für einige Cord-Kunstseiden eingetragen ist, führt wieder auf höhere Blättcheneffekte.

Wir haben diesen Kurvenverlauf seinerzeit als Zeiteffekt gedeutet, weil die orientierenden Kräfte mit kleiner werdendem Winkel zwischen der Achse eines Gitterbereiches und der Faserachse abnehmen müssen, so daß die Verformungsgeschwindigkeit kleiner wird. Zur Deutung dieses Zeiteffektes aber bot sich die dynamische Auffassung der Vernetzung des Zellulosegels, wie sie von Meskat[15]) ausgesprochen wurde. Danach kommt den Haftpunkten nur eine endliche Lebensdauer zu, sei es, daß es sich dabei um chemische Nebenvalenzen handelt, deren Bindungsenergie nicht allzu hoch über der Energie der Wärmebewegung liegt, so daß ähnliche Relaxationsverhältnisse auftreten müssen wie bei den Flüssigkeitsstrukturen, sei es, daß es sich um physikalische Haftpunkte im Sinne einer Umschlingung benachbarter Ketten[16]) handelt, die sich bei genügend langsamen Beanspruchungen lösen können. In beiden Fällen müssen die Haftpunkte bei langsamerer Beanspruchung weniger wirksam werden, so daß die Querkräfte und mit ihnen der Blättcheneffekt zurücktreten.

Wenn nun nach Abb. 3 die Wirkung einer Konzentrationserhöhung auf den Blättcheneffekt mit wachsender Verstreckung, d. h. abnehmender Geschwindigkeit der Orientierung schneller verschwindet als die Wirkung der Erhöhung des Durchschnittspolymerisationsgrades, so zeigt das im Sinne der obigen Deutung, daß beiden Effekten Haftpunkte mit verschiedener Lebensdauer entsprechen. Man könnte daher dazu neigen, den von der Konzentration abhängigen Haftpunkten als den kurzlebigeren den Charakter von Nebenvalenzbindungen, den mit dem Polymerisationsgrad zunehmenden langlebigeren dagegen den Charakter von Umschließungshaftpunkten zuzuschreiben. Wenn solche auch bei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen auftreten und deren Verhalten von der Verformungsgeschwindigkeit abhängig machen, so muß ihre Existenz bei der geringeren Beweglichkeit der Zelluloseketten hier aber doch zweifelhaft erscheinen.

Zur direkten Nachprüfung der Richtigkeit der dynamischen Vorstellung können wir nun Orientierungsmessungen an zwei Faserserien heranziehen, die mit verschiedenen Streckgeschwindigkeiten gesponnen waren. Diese Möglichkeit bietet sich beim Trichterspinnen des Kupferoxydammoniak-Verfahrens durch die zwangsläufige Verknüpfung des Koagulations- und des Streckvorganges. Denn mit wachsender Koagulationsgeschwindigkeit rückt das Gebiet, in dem die Viskosität des Fadens einmal genügend groß ist, um überhaupt Streckkräfte aufzunehmen, zum anderen aber niedrig genug, um noch eine Verstreckung zuzulassen, räumlich und zeitlich immer mehr zusammen. Dabei nimmt nach den Arbeiten von Elsaesser[17]) über die Mechanik des Streckspinnverfahrens zwar die Größe der Verstreckung, gemessen durch das Verhältnis der Faserquerschnitte an diesen beiden Grenzen, etwas ab, viel stärker aber verkürzt sich die dazwischen liegende Zeit, so daß mit der Zunahme der Koagulationsgeschwindigkeit stets eine Zunahme der Streckgeschwindigkeit parallel geht.

Für die Orientierungsmessungen standen zwei Versuchsreihen zur Verfügung, aus denen Fäden mit verschiedenen Koagulationsgeschwindigkeiten hervorgegangen waren. Einmal waren aus Spinnversuchen, bei denen die Fällbedingungen nicht in der üblichen Weise konstant gehalten wurden, Fä-

[15]) Meskat, W., nach unveröffentlichten Berichten der Farbenfabriken Bayer (Dormagen 1948).
[16]) Müller, F. H., Kolloid-Z. **123**, 66 (1951).
[17]) Elsaesser, V., Kolloid-Z. **111**, 174 (1948); **112**, 120 und **113**, 37 (1949).

den angefallen, die den Spinntrichter in verschieden weit fortgeschrittenem Koagulationszustand verlassen hatten, bei denen die Koagulation also verschieden schnell verlaufen war (Reihe a). Nach dem mikroskopischen Bild konnten diese Fäden in vier Koagulationsstufen eingeordnet werden, die mit A bzw. B, C und D bezeichnet und in Abb. 5a auf der Abszisse aufgesetzt wurden. Dabei entspricht der Zustand A dem am wenigsten, der Zustand D dem am weitesten fortgeschrittenen Koagulationszustand am Ende des Trichters. Die Koagulationsgeschwindigkeit und mit ihr — wie oben gezeigt wurde — auch die Streckgeschwindigkeit nehmen also nach rechts hin zu. In derselben Richtung steigt aber auch der Blättcheneffekt an, wodurch der erwartete Zusammenhang zwischen dem Blättcheneffekt und der Streckgeschwindigkeit unmittelbar bestätigt wird.

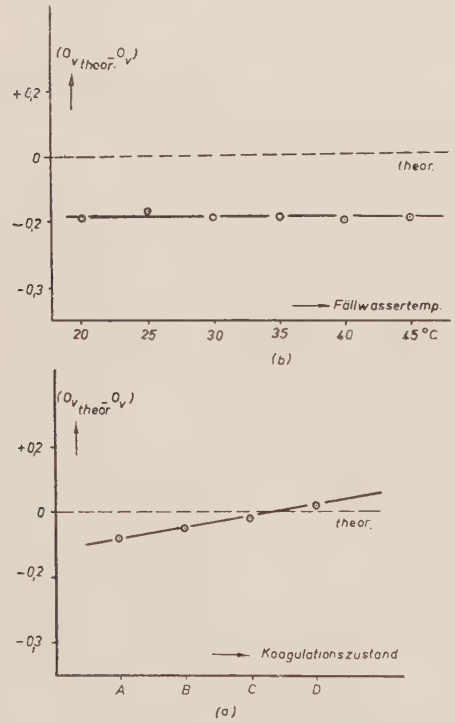


Abb. 5 Blättcheneffekt und Koagulationsgeschwindigkeit a) bei konstanter, b) bei veränderlicher Temperatur

Eine andere Möglichkeit, verschiedene Streckgeschwindigkeiten herzustellen, besteht darin, die Temperatur des Fällwassers zu erniedrigen. Dadurch wird der Austauschvorgang verlangsamt, so daß die mit niedrigerer Temperatur gesponnenen Fasern also auch nur niedrigeren Streckgeschwindigkeiten ausgesetzt waren. Die Ergebnisse dieser Temperaturreihe (b)[18]) sind in der Abb. 5b wiedergegeben. Wieder steigen Fällgeschwindigkeit und Streckgeschwindigkeit nach rechts an, doch behält der Blättcheneffekt dieses Mal unabhängig davon seinen Wert bei.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist aber leicht zu verstehen. In der ersten Reihe (a) sind Temperaturunterschiede, die auch nur annähernd in die Größenordnung der im Versuch (b) verwendeten fallen, völlig ausgeschlossen, so daß die Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit hier in erster Linie auf chemische Einflüsse zurückgeführt werden muß. Die Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit erfolgte bei (a) also bei praktisch gleichbleibender Lebensdauer der Haftpunkte. Und in diesem Falle zeigt der Blättcheneffekt den erwarteten Gang. Bei der Temperaturreihe (b) aber ist die Steigerung der Koagulationsgeschwindigkeit durch eine kräftige Erhöhung der Temperatur herbeigeführt worden, so daß gleichzeitig mit der schnelleren Beanspruchung der Gels auch die Lebensdauern der Haftpunkte abnehmen. Im Verhältnis zu den Relaxationszeiten findet also gar keine schnellere Beanspruchung statt, und daher kann auch keine Zunahme des Blättcheneffektes erwartet werden.

Das Ergebnis der Messungen an den Fasern der Temperaturreihe läßt also, indem die Wirkung der schnelleren Beanspruchung durch die Temperaturerhöhung kompensiert wird, zugleich die zu fordernde Temperaturabhängigkeit der Lebensdauern der Haftpunkte in Erscheinung treten. Bei unverändertem Zeitverlauf der Beanspruchung aber muß der Blättcheneffekt mit wachsender Temperatur kleiner, mit wachsender Viskosität größer werden. Der erste Fall trat schon in Abb. 2 in Erscheinung, wo die Verkleinerung des Blättcheneffektes und Vergrößerung der Bruchdehnung bei einigen verseiften Azetatstreckseiden durch eine Erhöhung der Verseifungstemperatur erreicht war. Durch die Herabsetzung der Relaxationszeit der Vernetzungen infolge der Temperaturerhöhung ist also offenbar dem von der vorhergehenden Verstreckung herrührenden Blättcheneffekt Gelegenheit gegeben worden, sich auszugleichen. Einen Fall der zweiten Art aber zeigen die Nachstreckpfeile der Cord-Kunstseiden in Abb. 4. Infolge ihrer großen Viskosität führt eine

[18]) Wir haben Herrn Dipl.-Ing. Elsaesser von der I. P. Bemberg A. G. für die freundliche Bereitstellung dieser Versuchsreihe sehr zu danken.

Nachstreckung fertiger Kunstseiden stets zu einem starken Blättcheneffekt. Denn in diesem Falle sind die Lebensdauern der Haftpunkte so groß, daß jede Verstreckung eine im Verhältnis dazu schnelle Beanspruchung darstellt.

Zusammensetzung

1. Zur Beantwortung der Frage, warum die Blättchenform der kristallinen Bereiche der Zellulosefasern bei verschiedenen Streckvorgängen sich in so verschiedenem Maße äußert, wird geeignetes Material aus Messungen von Hermans sowie aus eigenen Messungen zusammengetragen und ausgewertet.

2. Es wird nachgewiesen, daß der Blättcheneffekt mit abnehmendem Quellungsgrad des Zellulosegels, mit zunehmender Zellulosekonzentration der Spinnlösung und mit größer werdendem Durchschnittspolymerisationsgrad der Zellulosemoleküle anwächst.

Diese Abhängigkeiten entsprechen der Auffassung, daß bei der Verstreckung ein umso größerer Blättcheneffekt auftritt, je enger die Vernetzung des Zellulosegels ist, und daß die damit anwachsenden Querkräfte die Ursache für den Blättcheneffekt bilden, indem sie die Blättchenflächen senkrecht zum Faserradius stellen.

3. Ferner wird gezeigt, daß der Blättcheneffekt mit wachsender Streckgeschwindigkeit zunimmt, und daß dieser Zuwachs durch eine gleichzeitige Erhöhung der Temperatur aufgehoben werden kann.

Diese Ergebnisse stützen die dynamische Auffassung der Vernetzung, wonach die Zahl der wirksamen Haftpunkte und damit die Größe des Blättcheneffektes von dem Verhältnis der Lebensdauer der Haftpunkte zur Verformungszeit abhängig und die erstere umso größer sein muß, je niedriger die Temperatur oder je höher die Viskosität ist.

Ferner ergeben sich Anhaltspunkte dafür, daß die Lebensdauer der Haftpunkte größer ist, wenn längere Moleküle in geringerer Konzentration vorliegen, als wenn die gleiche Viskosität durch eine größere Zahl von kürzeren Molekülen erreicht wird.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen

II. Teil*)

Von G. Porod

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1951)

Einleitung

Der erste Teil dieser Arbeit befaßte sich mit den grundlegenden Eigenschaften der Kleinwinkelstreuung und führte zu einigen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die hier vorausgesetzt werden sollen. Ferner wurde ein Spezialfall, nämlich die Streuung von mizellaren Systemen besprochen. Auf einzelne Ergebnisse wird noch verwiesen werden.

Die Erscheinung der Röntgenkleinwinkelstreuung beruht auf Inhomogenitäten in kolloiden Dimensionen. Diese können verschiedener Art sein, z. B. in kontinuierlichen Dichteschwankungen bestehen. Wir wollen aber für die Zwecke dieser Untersuchung unter einem kolloiden System speziell nur ein solches verstehen, in dem zwei homogene Phasen verschiedener Elektronendichte durch eine innere Grenzfläche getrennt vorliegen (I. Teil). Es ist dies auch der praktisch interessierende Fall.

Für die quantitative Interpretation ist die Unterscheidung zwischen verdünnten und dichtgepackten Systemen, die erstmals von O. Kratky (1) klar ausgesprochen wurde, von grundsätzlicher Bedeutung. Während die Kleinwinkelstreuung von verdünnten Systemen (2) (3) in theoretischer Hinsicht heute eigentlich keine Schwierigkeiten mehr bietet, gehen die Ansichten, was dichtgepackte kolloide Systeme betrifft, weit auseinander. Vor allem steht die Frage, ob und inwieweit interpartikuläre Interferenzwirkungen dabei zu berücksichtigen sind, im Mittelpunkt der Diskussion. Während die Mehrzahl der Autoren die Ansicht vertreten, daß auch die Streuung dichter Systeme im allgemeinen als reine Partikelstreuung aufgefaßt werden kann, wurde besonders von O. Kratky (1) die Wichtigkeit der interpartikulären interferenzmäßigen Wechselwirkung der kolloiden Teilchen betont.

Experimentelle Untersuchungen an dichten kolloiden Systemen haben bei kleinen Winkeln sowohl amorphe Ringe (Flüssigkeitsinterferenzen) als auch monoton abfallende Streukurven gefunden, wofür noch

*) Der erste Teil dieser Arbeit ist in der Kolloid-Zeitschrift **124**, 83 (1951) erschienen. Er wird im folgenden als „I. Teil" zitiert.

Beispiele folgen werden. D. P. Riley (4), der in dieser Hinsicht besonders eingehende Untersuchungen an verschiedenen Kohlen durchgeführt hat, unterscheidet daher phänomenologisch zwischen Festkörpern vom „Flüssigkeitstyp" und solchen vom „Gastyp", in Analogie zu den entsprechenden Typen bei den Weitwinkeldiagrammen. Wie auch R. Hosemann (5) hervorgehoben hat, darf man diese Unterscheidung nur als phänomenologische Kennzeichnung des Röntgendiagramms, nicht aber als eine Aussage über die Dichtigkeit der Packung auffassen. Dieser Autor neigt vielmehr nach dem Vorgang von A. Guinier zur Anschauung, daß der Grad der Polydispersität dabei die eigentlich entscheidende Rolle spielt, und zwar in dem Sinne, daß homodisperse Systeme bei dichter Packung zur Ausbildung einer gewissen Ordnung neigen und daher eine Flüssigkeitsinterferenz liefern sollen, während bei genügender Polydispersität die wechselseitigen Interferenzen sich aufheben und so eine reine Partikelstreuung resultieren würde. Dieser Gedanke wurde in letzter Zeit von Hosemann (6) zu dem sehr allgemein formulierten Satz präzisiert, daß mindestens immer dann die bloße Streuung der Partikeln zu erwarten ist, wenn die relative mittlere Größenschwankung die Packungsdichte erreicht oder übertrifft. Wir haben gesehen (I. Teil), daß sich diese Behauptung bei mizellaren Systemen nicht aufrechterhalten läßt. Bei Systemen mit globularen Teilchen wird man ihr eine gewisse Plausibilität nicht absprechen, wenn auch die mathematische Begründung durch Hosemann (6) infolge mehrerer willkürlicher Annahmen über die Verteilungsstatistik nicht ganz überzeugen kann.

Man darf ferner nicht vergessen, daß die Form der Teilchen (3) eine ebenso wesentliche Rolle spielen kann wie ihre Größenstatistik. Wie sich später ergeben wird, kann ein dichtgepacktes kolloides System ohne weiteres eine Partikelstreuung vom Typ einer Gaussschen Kurve geben, was im allgemeinen als ein Zeichen von Homodispersität angesehen wird. Andrerseits können auch relativ verdünnte Systeme mit im Hosemannschen Sinn ausreichender Polydispersität einen deutlichen Interferenzeffekt zeigen. Die Verhältnisse lassen sich also nicht so einfach durch einen Parameter erfassen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, in möglichst allgemeiner Betrachtung zu zeigen, ob und in welcher Weise sich die räumlich dichte Packung von kolloiden Teilchen im Röntgendiagramm auswirkt und wie weit man umgekehrt aus der Kleinwinkelstreuung Aufschluß über die Struktur eines kolloiden Systems erhalten kann.

I. Theoretische Grundlagen der Streuung dichtgepackter Systeme

Wenn man nicht zu unregelmäßige starre Teilchen, z. B. Kugeln eng zusammenpackt, dann muß allein durch ihre Undurchdringlichkeit eine gewisse Regelmäßigkeit der Anordnung entstehen. Üben die Teilchen außerdem noch starke Kräfte aufeinander aus, dann kann es zu einer gitterähnlichen Struktur kommen, wie sie z. B. von Riley und Herbert (7) bei konzentrierten Proteinlösungen gefunden wurde. Hier interessiert aber der andere Grenzfall einer möglichst regellosen Anordnung und es erhebt sich die Frage, wie man eine solche ungeordnete Verteilung von Partikeln statistisch beschreiben kann.

Für eine Behandlung dieses Problems bieten sich zwei rationelle Ausgangspunkte. Man kann einmal von einer idealen Kristallgitterstruktur ausgehen und durch „Verwacklung" (im Sinne von O. Kratky) (8) des Gitters zu einer unregelmäßigeren statistischen Verteilung gelangen, man kann aber auch von einem sehr verdünnten System — sozusagen einem Partikelgas — zu immer dichterer Packung fortschreiten und untersuchen, welcher Grad von Ordnung sich dabei einstellen muß.

1. Das Gitter mit Störungen zweiter Art; der Parakristall

Bei der Besprechung eindimensionaler Systeme (I. Teil, II/4) hat sich gezeigt, daß man die Lagenstatistik als verwackeltes Gitter im Sinne von O. Kratky (8) beschreiben kann. Zur mathematischen Behandlung haben sich dabei die Faltungssätze nach R. Hosemann (9) als sehr zweckmäßig erwiesen. Es wäre nun sehr naheliegend, auch die räumliche Anordnung von Partikeln in analoger Weise statistisch zu beschreiben*). Leider ist es aber nicht möglich, den Faltungsprozeß auch auf zwei- oder dreidimensionale Probleme unmittelbar zu übertragen, wodurch eine exakte mathe-

*) Dies wurde auch von R. Hosemann 10) in seiner Theorie des idealen Parakristalls versucht. Seine mathematische Behandlung des Problems ist aber aus den gleich zu besprechenden Gründen inkorrekt.

matische Durchführung der flüssigkeitsstatistischen Störung zweiter Art zunächst unmöglich gemacht wird. Da dieser Punkt von prinzipieller Wichtigkeit ist, soll darauf etwas näher eingegangen werden.

Der mathematische Prozeß der Faltung ist an sich auch in Räumen von beliebigen Dimensionen durchführbar, wobei die Integration über den ganzen Raum zu erstrekken ist.

$$C(\mathfrak{x}) = A(\mathfrak{x}) \widetilde{B}(\mathfrak{x}) = \int A(\mathfrak{x}_1)\, B(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_1)\, d\mathfrak{x}_1$$

Faltung [1]

$$d\mathfrak{x} = dx_1\, dy_1\, dz_1 .$$

Die Faltung beschreibt die Addition zweier unabhängiger Vektoren $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_2$, deren Größe und Richtung durch die statistische Häufigkeitsverteilung A bzw. B ihrer Endpunkte bei im Ursprung festgehaltenem Anfangspunkt bestimmt ist. Die Bedingung der Unabhängigkeit geht aus der vorstehenden mathematischen Formulierung klar hervor und besagt, daß die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Kombination der beiden Vektoren nur von der Wahrscheinlichkeit der beiden einzelnen Vektoren abhängt. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß diese Bedingung nur für eine lineare Folge von Vektoren, nicht aber für ein Gitter erfüllt werden kann. Zu diesem Zweck betrachten wir Abb. 1. Dort ist ein der Einfachheit halber

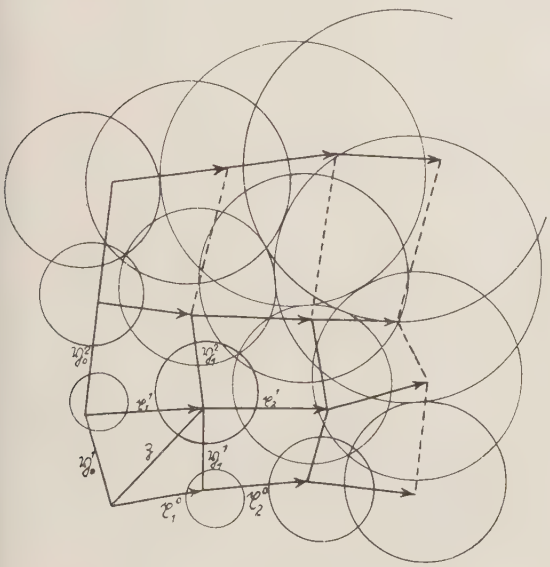


Abb. 1 Parakristallines Kreuzgitter

quadratisches Gitter mit flüssigkeitsstatistischer Schwankung dargestellt. Vektoren in horizontalen Gitterlinien sind mit $\mathfrak{x}$, solche in vertikalen mit $\mathfrak{y}$ bezeichnet. Die Indizierung ist aus der Abbildung unmittelbar verständlich. Um die Ausbreitung der Störung zweiter Art übersichtlich verfolgen zu können, ist der Schwankungsbereich des ersten Nachbarpunktes begrenzt angenommen, u. zw. als Kreis, wodurch die Allgemeinheit der Überlegung nicht eingeschränkt wird. Die Schwankungsbereiche wachsen linear an und kommen bald dazu, sich zu überschneiden. Es könnte hier so scheinen, als ob ein Widerspruch mit der früheren Feststellung vorläge, daß die mittlere Schwankung proportional mit der Wurzel aus der Zahl der Schritte anwachsen muß. Die Diskrepanz erklärt sich daraus, daß die Schwankungsbereiche natürlich nicht gleichmäßig belegt zu denken sind. Für unseren Zweck interessiert aber nur die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Lage eines Gitterpunktes und die wird durch die eingezeichneten Kreise gegeben. Soweit läßt sich die Konstruktion, die völlig dem Faltungsprozeß äquivalent ist, widerspruchsfrei durchführen. Die Schwierigkeiten beginnen erst, wenn man versucht, in dieses Schema ein reales Gitter einzuzeichnen. Beginnen wir z. B. mit den horizontalen Gitterlinien. Es bedarf keines weiteren Beweises, daß hier die Konstruktion jeder einzelnen Linie für sich widerspruchsfrei möglich ist. Ist dies aber einmal durchgeführt, wie in Abb. 1 durch die dicken Pfeile angedeutet, dann ist gleichzeitig schon das ganze Kreuzgitter festgelegt, und die vertikalen Gittervektoren ergeben sich von selbst. Man erkennt nun sofort, daß diese unmöglich in jeder Gitterlinie derselben Statistik folgen können, wie sie für die erste festgelegt wurde. Im Gegenteil, wenn man genügend weit in der Horizontalen fortschreitet, muß man unweigerlich auf Stellen stoßen, wo die horizontalen Gitterlinien sich überschneiden und die vertikalen Vektoren daher rückläufig werden. Der Begriff des Gitters verliert dann überhaupt seinen Sinn. Er kann nur aufrecht erhalten werden, wenn man zwischen benachbarten Gitterlinien eine Kopplung annimmt, derart, daß die Statistik der Vertikalverbindungen nicht verletzt wird. Dadurch würde nicht notwendig der flüssigkeitsstatistische Charakter der einzelnen Gitterlinien beeinträchtigt. Es soll aber nun gezeigt werden, daß eine statistische Kopplung zwischen den Horizontalen zwangsläufig eine Kopplung zwischen aufeinander senkrechten Gittervektoren nach sich zieht. Um das einzusehen, betrachten wir ein Elementarquadrat, z. B. gleich das erste in Abb. 1, das aus den Vektoren $\mathfrak{x}^0$, $\mathfrak{x}^1$,

$\mathfrak{y}_0$, $\mathfrak{y}_1$ (unter Weglassung überflüssiger Indizes) gebildet wird. Es muß dann die Vektorgleichung gelten:

$$\mathfrak{z} = \mathfrak{x}^0 + \mathfrak{y}_1 = \mathfrak{y}_0 + \mathfrak{x}^1; \quad \delta\mathfrak{x} = \mathfrak{x}^1 - \mathfrak{x}^0 = \mathfrak{y}_1 - \mathfrak{y}_0 = \delta\mathfrak{y}. \quad [2]$$

Würde nun nur Kopplung zwischen gleichläufigen Vektoren bestehen, dann würde dies heißen, daß man $\mathfrak{x}^0$ und $\mathfrak{y}_0$ unabhängig voneinander wählen könnte. Die Kopplung würde darin zum Ausdruck kommen, daß die Häufigkeitsverteilung von $\delta\mathfrak{x}$ nur von $\mathfrak{x}^0$ und die entsprechende Häufigkeitsverteilung von $\delta\mathfrak{y}$ nur von $\mathfrak{y}_0$ abhängen dürfte. Das ist aber ausgeschlossen, weil ja immer gelten muß: $\delta\mathfrak{x} = \delta\mathfrak{y}$. Diese beiden Größen müssen immer gleich sein und daher auch unabhängig von der Wahl des ersten Vektorpaares die gleiche statistische Verteilung haben. Der Widerspruch ist nur lösbar entweder, wenn überhaupt keine Kopplung besteht, was aber zu den vorhin aufgezeigten unmöglichen Konsequenzen führt, oder aber, wenn auch zwischen den $\mathfrak{x}$ und den $\mathfrak{y}$ eine geeignete Kopplung besteht. Welchen Bedingungen diese unterworfen sein müßte, ist eine nur schwer zu beantwortende Frage. Jedenfalls ist aber die oben aufgestellte Behauptung jetzt bewiesen. Wären die Gittervektoren nämlich voneinander unabhängig, dann könnte man durch fortgesetzte Faltungen die Statistik aller Gitterpunkte aus den Statistiken zweier bzw. dreier (beim Raumgitter) linear unabhängiger Vektoren aufbauen, wie dies in Abb. 1 angedeutet ist. Nach unserer letzten Erkenntnis ist das aber unmöglich. Wenn z. B. die Häufigkeitsverteilung für die $\mathfrak{x}$ und die $\mathfrak{y}$ bekannt ist, dann steht noch nicht fest, welche Schwankungen der Diagonalvektor $\mathfrak{z}$ vollführt, solange nicht die Kopplung der Statistiken ebenfalls bestimmt ist. Damit fällt aber die Grundlage für die Anwendung der Faltung weg.

Es steht nichts im Wege — zumindest nach dem bisher gesagten — sich einen Parakristall vorzustellen, in dem die Elementarbausteine entlang jeder Gitterlinie flüssigkeitsstatistisch angeordnet sind, so daß gleichwertige Gitterlinien dieselbe Statistik, wenn auch in Abhängigkeit voneinander, zeigen; damit ist aber noch lange nicht ein erschöpfendes Bild des Parakristalls gewonnen. Es muß daher als Irrtum bezeichnet werden, wenn Hosemann in seiner Theorie des idealen Parakristalls (10) glaubt, unter Zugrundelegung dreier Koordinationsstatistiken das ganze Gitter entfalten zu können. Damit soll nicht bestritten werden, daß die geistreichen Rechnungen von Hosemann nicht trotz der inneren Schwäche seines Modells eine wertvolle Näherung für die Röntgenstreuung an parakristallinen Substanzen liefern können. Alle Folgerungen jedoch, die über das hinausgehen, was in der Analogie zu dem entsprechenden linearen Problem begründet ist, wird man mit Vorsicht betrachten müssen.

Für unseren augenblicklichen Zweck, nämlich zu einer rationellen Statistik von Kugelpackungen zu gelangen, ist aber der Parakristall noch aus anderen Gründen kein gangbarer Weg. Erstens besitzt er Gittereigenschaften, die auch bei beliebiger Verwacklung, wenn korrekt durchgeführt, nicht verloren gehen. Das ist zum ersten die Koordination, die per definitionem erhalten bleibt; denn jeder Elementarbaustein des Parakristalls läßt sich bezüglich eines beliebig entfernten Bezugspunkts noch eindeutig indizieren. Zum zweiten ist bei diesem Modell jede Gitterlinie hinsichtlich ihrer Richtung im Raum bis an die Grenze des Kristalls festgelegt, ohne daß die Richtungsabweichung der dazugehörigen Vektoren sich im Mittel ändert. Man könnte einen Parakristall geradezu dadurch definieren, daß die Lageschwankungen der materiellen Gitterpunkte von zweiter Art, die Richtungsschwankungen der Verbindungsvektoren von erster Art sind. Oder anders ausgedrückt: bezüglich der Lage herrscht Nahordnung, bezüglich der Richtung Fernordnung. Damit ist der Parakristall ein strukturell anisotropes Gebilde. Es fällt allerdings schwer, sich eine innere Ursache festzustellen, die eine Richtung auf größere Entfernung stabilisieren könnte, ohne daß gleichzeitig die Bildung eines richtigen Gitters eintritt. Auf keinen Fall können isotrope Flüssigkeiten oder kolloide Systeme mit flüssigkeitsähnlicher Struktur auf diese Weise beschrieben werden. Alles spricht vielmehr dafür, daß man hier auch für die Richtungen der Gittervektoren eine Schwankung zweiter Art annehmen muß. Danach würde der Schwankungsbereich eines Gittervektors durch die Richtung des vorhergehenden Vektors räumlich festgelegt werden, wie es in Abb. 2 für eine Gitterlinie in unmittelbar verständlicher Weise

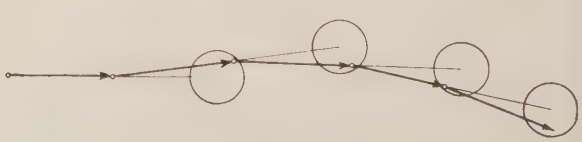


Abb. 2 Gitterlinie mit Persistenzstatistik

dargestellt ist. Diese verliert also mit zunehmender Entfernung vom Ursprung immer mehr ihre Anfangsrichtung, so daß das Gebilde bei unendlicher Ausdehnung makroskopisch isotrop erscheinen muß, unabhängig davon, welche Orientierung die Elementarzelle im willkürlich gewählten Ursprung gehabt hat. Eine solche Gitterlinie ist identisch mit dem Modell eines Fadenmoleküls, das vom Verfasser unter der Bezeichnung „Persistenzstatistik" (11) vorgeschlagen wurde. Einer Erweiterung des Modells auf ein dreidimensionales Gitter stehen natürlich neben anderen dieselben Schwierigkeiten gegenüber, wie sie oben auseinandergesetzt wurden. Die diesbezüglichen Arbeiten des Verfassers sind noch nicht weit genug fortgeschritten, um an dieser Stelle mitgeteilt werden zu können.

2. Die Verteilungsfunktion und die Formel von Zernicke und Prins

Nachdem somit derzeit noch die Grundlagen fehlen, um eine exakte Verteilungsstatistik durch Verallgemeinerung der Gittervorstellung zu gewinnen, bleibt noch als zweiter Weg die Möglichkeit, von der regellosen Anordnung analog einem Gas auszugehen. Wir werden auch hier zunächst als Partikeln Kugeln gleicher Größe annehmen. Dann ist es vorteilhaft, nur die statistische Verteilung der Kugelmittelpunkte in Bezug auf eine beliebige Kugel im Ursprung zu betrachten.

Die Verteilungsfunktion P(x) definieren wir nach Zernicke und Prins (12) in der Weise, daß die Wahrscheinlichkeit, in den Volumselementen dV_1 und dV_2 mit gegenseitigem Abstand x je einen Kugelmittelpunkt zu finden, gleich $w^2/v^2\, P(x)\, dV_1\, dV_2$ wird (v = Kugelvolumen). Offenbar muß die Verteilungsfunktion radialsymmetrisch sein und bei Annahme starrer undurchdringlicher Kugeln bis zu einem Radialabstand x gleich dem Kugeldurchmesser verschwinden. Bei großem x nähert sie sich dem Grenzwert $P = \text{const} = 1$, d. h. die Lagenwahrscheinlichkeiten der Kugeln werden dann voneinander unabhängig. Da für die Röntgenbeugung ein konstanter Untergrund belanglos ist, werden wir die Funktion $\underset{\sim}{P} = 1 - P$ benützen, die dem Grenzwert $\underset{\sim}{P} = \text{const} = 0$ zustrebt. Die Formel von Zernicke und Prins (12) [Debye und Menke (13)] lautet dann in unserer Schreibweise:

$$\varphi = \frac{v}{w} f^2 \left\{ 1 - \frac{w}{v} \int_0^\infty 4\pi x^2 dx \cdot \underset{\sim}{P}(x) \frac{\sin sx}{sx} \right\} \quad [3]$$

$$f = 3 \frac{\sin sr - sr \cos sr}{(sr)^3}; \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \vartheta. \quad [4]$$

Hierin bedeuten v das Kugelvolumen und f den normierten Formfaktor der Kugel. Für den Winkel 0 folgt nach (I. Teil, I (19)):

$$\varphi(0) = v_c = \frac{v^2}{w\, w} \frac{\overline{(N - \overline{N})^2}}{V}; \quad i(0) = i_1 \cdot n^2 \overline{(N - \overline{N})^2}. \quad [5]$$

Darin bedeutet N die Anzahl von Kugeln im Volumen V, n die Zahl der Elektronen in einer Kugel und i_1 die von einem Elektron gestreute Intensität. Beziehung (4) wurde schon von Zernicke und Prins (12) angegeben*). Sie verknüpft die Röntgenstreuung mit den Dichteschwankungen in dem makroskopischen Präparatvolumen.

Nach ihrer Definition steht die Verteilungsfunktion P in enger Beziehung zur Belegungsfunktion h und zur Charakteristik H. Der Zusammenhang lautet [der Bogen bezeichnet wieder die Faltung (1)]:

$$h = H_0 + \frac{w}{v} \widehat{P H_0}; \quad H = \frac{1}{w} \left(H_0 - \frac{w}{v} \widehat{\underset{\sim}{P} H_0} \right), \quad [6]$$

worin H_0 die Charakteristik der Kugel bedeutet:

$$H_0(x) = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{x}{2r}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{x}{2r}\right)^3; \quad x = r. \quad [7]$$

Für die Charakteristik H gelten natürlich die schon abgeleiteten Beschränkungen [I. Teil, I (17)].

Die exakte Festlegung einer Verteilungsfunktion nach einem statistisch einwandfreien Gesetz scheint bisher noch nicht gelungen zu sein**). Unter den zahlreichen mehr oder minder willkürlichen Ansätzen ist sicher der von Debye (16) der einfachste und zugleich plausibelste. Debye nimmt außerhalb des Undurchdringlichkeitsbereichs vollkommen gleichmäßige Verteilung an:

$$\underset{\sim}{P}(x) = \begin{cases} 1 & x < 2r \\ 0 & x > 2r. \end{cases} \quad [8]$$

Die von Debye (16) berechnete Streuung eines solchen Systems zeigt einen deutlichen Interferenzeffekt, obwohl von einer gittermäßigen Ordnung keine Rede sein kann. Leider liefert aber die Rechnung bereits für Packungsdichten größer als $^1/_8$

*) Eine sehr elegante Ableitung findet sich bei G. Fournet (14). Dagegen sollte nach einem Postulat von Hosemann (6) i(o) stets gleich 0 sein. Die Unrichtigkeit dieser Forderung geht aus der vorstehenden und den folgenden Untersuchungen hervor, so daß hier der Hinweis genügen möge.

**) Das gilt auch für die sehr interessanten Rechnungen von Guinier und Fournet (14) (15) auf der Grundlage der Bornschen Flüssigkeitstheorie, die vom Boltzmannschen Satz ausgeht.

negative Intensitäten bei kleinen Winkeln, was deutlich zeigt, daß diese einfache Statistik dort nicht mehr gelten kann. Trotz dieses offensichtlichen Mangels wurde der Debyesche Ansatz vom Verfasser für die Berechnung eines als „Kugelhaufen" (17) bezeichneten Modells herangezogen in der Überzeugung, daß dadurch die Verhältnisse bei kleinen Packungsdichten im Prinzip richtig wiedergegeben werden. Ein Existenzbeweis für die verwendete Verteilungsfunktion oder eine Angabe über die Gültigkeitsgrenze konnte damals nicht erbracht werden. Es scheint fraglich, ob der Ansatz (8) überhaupt streng widerspruchsfrei gelten kann. Es soll aber als nächstes der synthetische Existenzbeweis für eine sehr ähnliche Verteilungsfunktion erbracht werden, die uns berechtigen wird, innerhalb gewisser Grenzen weiterhin den Debyeschen Ansatz in erster Näherung zu verwenden.

3. Die Verteilungsfunktion undurchdringlicher Kugeln.

Wenn undurchdringliche Kugeln in einem beschränkten Raum verteilt werden sollen, dann hängt — abgesehen von irgendwelchen Kraftwirkungen der Teilchen aufeinander — die Lagenmöglichkeit einer Kugel von der Anordnung aller übrigen ab. Als vollkommen zufällige Verteilung können wir diejenige betrachten, bei der sämtliche Lagen einer Kugel in dem ihr verbleibenden Raum gleich wahrscheinlich sind. Eine Berechnung der Verteilungsfunktion auf dieser Grundlage ist aber sehr schwierig, weil die Anordnung der umgebenden Kugeln selbst nach derselben Statistik erfolgt, wir also die gesuchte Verteilungsfunktion bereits kennen müßten. Wir werden daher so vorgehen, daß wir eine unabhängige a-priori-Verteilung herstellen und nachträglich erst durch ein geeignetes Auswahlprinzip die Undurchdringlichkeit der Kugeln berücksichtigen.

Wir denken uns Punkte, unabhängig voneinander regellos über das Volumen V verstreut, so daß ihre mittlere Dichte pro Volumseinheit p beträgt. Daß dies widerspruchsfrei möglich ist, bedarf keines Beweises. Um diese Punkte als Mittelpunkt seien Kugeln vom Radius r und Volumen v gezogen, die sich natürlich teilweise überlappen werden. Wir kommen zu einer möglichen Verteilung, wenn wir durch eine bestimmte Vorschrift eine Auswahl treffen, so daß nur isolierte Kugeln übrig bleiben. Das ist auf mehrere Arten möglich, wodurch das Verfahren eine gewisse Willkür bekommt.

Als am geeignetsten für unsere Zwecke erweist sich folgende Festsetzung. Zwischen jedem Paar von sich überschneidenden Kugeln soll das Los entscheiden, welche von beiden ausgelöscht wird. Eine Kugel, die sich mit n anderen überschneidet, wird also nur dann realisiert, wenn das Los bei den n voneinander unabhängigen (wichtig für die Widerspruchsfreiheit!) Verlosungen zu ihren Gunsten entschieden hat. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist offenbar $1/2^n$. Die gesamte Wahrscheinlichkeit W, daß eine Kugel realisiert wird, setzt sich additiv zusammen aus den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für die Fälle, daß sie sich mit 0,1,2,...n, ..anderen überschneidet, also nach der Poissonschen Formel aus Beträgen der Form:

$$\frac{1}{2^n}\,\frac{(8\,p\,v)^n}{n!}\,e^{-8pv}.$$

Damit erhalten wir:

$$W = e^{-8pv}\left[1 + (1\,p\,r)\;1! + (4\,p\,v)^2\,.\,2! \ldots\right] = e^{-4pv}$$

$$w = W\,p\,v = p\,v\,e^{-4pv};\quad w^* = 1/4\,e;\quad p^* = 1/4\,v. \qquad [9]$$

Die Packungsdichte erreicht also bei dieser Konstruktion einen Maximalwert von $1/4e \sim 0{,}1$, wenn in der a-priori-Verteilung gerade eine Kugel im Mittel auf das Vierfache ihres Volumens kommt. Dieser Grenzwert ist nicht so gering, wie er aussieht. Wenn wir uns z. B. die Kugeln in den Ecken eines kubischen Gitters angeordnet denken, dann würden sie sich dabei auf das etwa 1 : 8-fache ihres Durchmessers nähern, also keineswegs als verdünnt anzusehen sein.

Um die Verteilungsfunktion zu berechnen, betrachten wir zwei Kugelmittelpunkte 1 und 2 im Abstand x samt den dazugehörigen Undurchdringlichkeitssphären (Abb. 3). Falls $x < 2r$, können nicht beide Kugeln gleichzeitig realisiert werden, und es gilt $P = O$; falls $x > 2r$, sind sie voneinander völ-

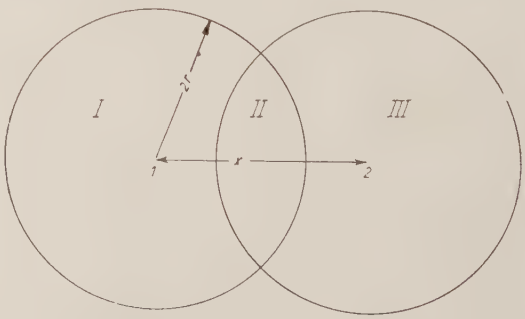


Abb. 3

lig unabhängig: P = 1. Für einen Abstand dazwischen müssen sich die Undurchdringlichkeitssphären überlappen, so daß wir drei Teilbereiche zu berücksichtigen haben mit den Volumina $8vH_0$(II) bzw. $8v(1-H_0)$ (I und III), wie eine elementare geometrische Rechnung zeigt. H_0 ist mit der Kugelcharakteristik von (7) identisch (statt 2r ist 4r zu setzen). Die Verteilungsfunktion ist gegeben durch das Verhältnis der Realisierungswahrscheinlichkeit beider Kugeln zu W^2. Diese hängt ab von den Punkten, die sonst noch im gesamten Undurchdringlichkeitsbereich liegen und kann als Produkt $W_I W_{II} W_{III}$ dargestellt werden, wenn wir die Wahrscheinlichkeit jeweils auf einen Teilbereich beziehen. Die weitere Rechnung ist ganz analog der zu (9) führenden:

$$W_I = W_{III} = e^{-4pv(1-H_0)};$$

$$W_{II} = e^{-8pvH_0}[1 + (2pvH^0)/1! + (2pvH_0)^2/2! + \ldots] = e^{-6pvH_0}$$

$$P = W_I W_{II} W_{III}/W^2 = e^{2pvH_0};$$

$$2r < x < 4r; \quad P_{(2r)} = e^{5/8pv}; \quad P_{(4r)} = 1. \qquad [10]$$

Die Verteilungsfunktion hat ihren größten Wert bei x = 2r und fällt monoton auf den Endwert 1 bei x = 4r ab. Der Maximalwert

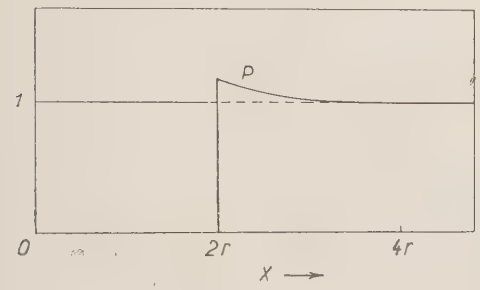


Abb. 4 Voll: Verteilungsfunktion P des Kugelmodells bei maximaler Packungsdichte w = 1/4e; strichliert: Debyescher Ansatz

nimmt mit wachsender Packungsdichte zu und erreicht bei der maximalen Packungsdichte w = 1/4e den Wert 1,17. Dieser Fall ist in Abb. 4 dargestellt. Man erkennt den äußerst geringen Unterschied gegenüber der Verteilungsfunktion nach Debye. Bei einer durch graphische Integration ausgeführten Berechnung der Streukurve ergab sich ebenfalls nur eine geringfügige Abweichung von den Debyeschen Kurven.

Die bisherigen Rechnungen bezogen sich auf ein homodisperses Kugelsystem. Nach genau demselben Prinzip ist es möglich, die Verteilungskurven auch für heterodisperse Systeme mit verschiedenen Größenverteilungen zu bestimmen. Die Ausdrücke werden aber so kompliziert, daß sie für eine Weiterverwertung nicht mehr zu brauchen sind. Das ist auch nicht notwendig, weil sich dabei keine wesentlich neuen Gesichtspunkte ergeben. Die vorstehenden Ausführungen hatten auch nur den Zweck, die Existenz einer fast gleichförmigen Verteilung und ihre Grenze einmal exakt festzustellen, was noch nicht versucht worden zu sein scheint. Aus dem Ergebnis kann die Berechtigung hergeleitet werden, den Debyeschen Ansatz für die Verteilungsfunktion bis zu einer Packungsdichte von etwa 0,1 in erster Näherung zu verwenden. Dieser Ansatz ist deswegen für unsere Zwecke besonders wichtig, weil er offenbar das Minimum an Ordnung darstellt. Damit sind dann die möglichen Fälle eingegrenzt, weil das Maximum an Ordnung — ein exaktes Kristallgitter — trivialerweise bekannt ist. Dem Grade der benützten Näherung entspricht es, wenn die Kugelstreufunktion durch die Guiniersche Näherung ersetzt wird, zumal sich der Interferenzeffekt hauptsächlich im inneren Teil des Diagramms auswirken wird, wo die Näherung besonders gut gilt. (Fortsetzung folgt).

Kolloidchemische Probleme in der Kälteforschung

Von H. Leichter (Berlin)

(Eingegangen am 5. November 1951)

In London tagte vom 28. August bis zum 11. September 1951 zum ersten Mal nach 15 Jahren der internationale Kältekongreß. Annähernd 350 Wissenschaftler und Techniker waren zu einem Erfahrungsaustausch zusammen gekommen und diskutierten die sich abzeichnenden Probleme. 156 Vorträge, die in sieben parallel tagenden Sektionen geboten wurden, vermittelten den derzeitigen Erkenntnisstand der Kälteforschung und Technik. Die Rekordzahl von 31 Referaten hielt die Sektion III mit dem Thema: Grundsätzliche Studien in der Biochemie und Biophysik. Da auf diesem Gebiet die stärksten Berührungen mit der Kolloidchemie erkennbar wurden, soll im folgenden nach sachlichen Gesichtspunkten geordnet über Ergebnisse und Problemstellungen vom kolloidchemischen Standpunkt aus berichtet werden.

1. Tieftemperatureffekte an biologischen Systemen

Paul Becquerel (Paris) berichtete über Tieftemperatur-Einwirkung auf Organismen wie Spinnen, Rädertiere, Bakterien, Samen, Sporen von Algen, Pilzen, Flechten und Moose. Das Ma-

terial wurde mit Eisenalaunpulver gemischt, in flüssigem Helium suspendiert, zwei Stunden einer Temperatur von —272,9925° C ausgesetzt. Das Protoplasma überlebte die Kälteeinwirkung immer dann, wenn der kolloide Zustand erhalten bleibt, der die für die Existenz notwendigen biologischen Austauschvorgänge vermittelt. Somit müssen alle Voraussetzungen, die bei solchen Versuchen zu irreversiblen Erscheinungen führen, wozu in erster Linie die Koagulation gehört, vermieden werden. Die Gefahr der Ausflockung, die besonders bei hohem Wassergehalt gegeben ist, wird durch rasches Abkühlen und schnelles Auftauen vermieden. Die Ergebnisse vermitteln einen Einblick in die Lebensbedingungen der polaren und alpinen Flora, die plötzlich für Monate stärksten Kälteperioden ausgesetzt ist und ebenso rasch unter dem Einfluß intensivster Sonnenbestrahlung zum Auftauen gebracht wird. Diese Befunde von Becquerel wurden durch die Ergebnisse von Pierangeli (Mailand), wenn auch im bescheidenerem Rahmen, ergänzt und bestätigt. Mit einer für diesen Zweck entwickelten Methode wurde das Verhalten von embryonalem Hühnereiweiß bei Temperaturen bis zu —30° untersucht. Es kommt hierbei nur zu einer Hemmung der Entwicklungsvorgänge. Nach dem Auftauprozeß ist das Material voll wachstumsfähig. M. L. Geneves (Paris) erfaßte durch mikroskopische Beobachtung von Gewebeproben von Cichorium intybus bei 0° die grobmikroskopischen Veränderungen, die bei Nichtberücksichtigung der von Becquerel ermittelten Bedingungen die sichtbare Vorstufe zu einer sich letal auswirkenden Koagulation bilden. Granulation, die Ausbauchung und Blasenbildung nach sich zieht, Verlangsamung der Gewebeströmung sind die Merkmale, die auf Störungen im Wasserhaushalt des kolloiden Plasmas schließen lassen. Besonders eindrucksvoll war die Erfassung dieser Stufen durch Filmaufnahmen, die W. H. Smith (London) vorführte. Suspensionen von Spermatozoen und roten Blutkörperchen wurden ohne und mit Zusatz von 15% Glyzerin schrittweise Temperaturen bis zu —40° in Abhängigkeit von der Gefriergeschwindigkeit ausgesetzt. Die Aufnahmen bestätigten die an Hand von Experimenten entwickelten Vorstellungen über die Eiskristallbildung und ihre Beeinflussung durch Anwendung verschiedener Tiefkühlgeschwindigkeiten. Bei rascher Abkühlung wird das Wasserreservoir der Materie kleine in und zwischen den Zellen ausgebildete Eiskristalle liefern, bei langsamer dagegen große, den Zellverband sprengende bilden, die zu irreversiblen Koagulationserscheinungen führen.

Eine Zusammenfassung aller dieser Beobachtungen wurde in den Ausführungen von I. Modlibowska (Cambridge) erkennbar, die über Tieftemperaturschäden und Frostwiderstand an pflanzlichem Material berichtete. Zwei Gruppen von Schäden können große Eiskristalle verursachen: 1. mechanischer Natur (irreversibel). 2. kolloidchemischer Art durch Störungen des durch physikalisch-chemische Vorgänge bedingten Plasma-Austausches (meist reversibel).

Die Diskussion ließ klar erkennen, daß allen Ergebnissen eine Erkenntnis gemeinsam ist: das Zellmaterial, gleichgültig welcher Herkunft, überlebt die stärkste Kälteeinwirkung, wenn hierbei die Koagulationsbedingungen vermieden werden. Die Tiefkühltechnik erreicht dieses Ziel durch schnelles Gefrieren und Auftauen.

Nach einem kurzen historischen Überblick (1) berichtet H. Leichter (Berlin) über seine an Modellkörpern entwickelten Anschauungen über das Verhalten bei tieferen Temperaturen. Seit der Nordschen Feststellung einer Desaggregation kolloidverteilter Wirkstoffteilchen erhebt sich die Frage, wann tritt unter der Kälteeinwirkung Aggregation und wann Desaggregation ein. Im Bereich der anorganischen Kolloide liegt der Fall relativ einfach. Hier wurde bisher nur Aggregation beobachtet, die bei nicht sorgfältiger Tiefkühlung zu einer Koagulation führt. Die Koagulationsfähigkeit anorganischer Sole ist eine Funktion des Reinheitsgrades. Je reiner das Sol, desto sicherer wird es ausflocken. Andererseits wird der Größe des Elektrolytzusatzes zum Zwecke der Stabilisierung eine gewisse Grenze gesetzt, die durch den Begriff der Elektrolytkoagulation, eine für jedes Sol charakteristische Größe, gegeben ist. Aber eine bei Zimmertemperatur bei weitem für die Koagulation nicht ausreichende Elektrolytmenge kann bei langsamer Abkühlung schon zur Ausflockung führen. Bei kleiner Tiefkühlgeschwindigkeit werden zunächst überwiegende Anteile des Dispersionsmittels ausgeschieden, wodurch eine momentane Elektrolytanhäufung eintritt, welche die für die Ausflockung erforderliche Grenzkonzentration häufig sogar überschreitet. Die unter vorsichtigen Bedingungen erzielte Aggregation ist eine Folge des mechanischen Druckes, der mit der Eisbildung verknüpft ist. Für die Tiefkühlpraxis bedeuten diese Erkenntnisse die Anwendung von Schnell-Gefrierverfahren. Im Bereich der organischen Kolloide muß außer der Abhängigkeit der Produkte von den oben erwähnten Faktoren noch die von Nord und Holzapfel beobachtete vor der Kälteanwendung auftretende Wechselwirkung zwischen Molekülen der dispersen Phase und des Dispersionsmittels berücksichtigt werden, welche die an vielen Beispielen festgestellte Desaggregation der Teilchen in großen Verdünnungen und ihre Aggregation in höheren Konzentrationen verständlich macht. Um diese Einflüsse sauber voneinander zu trennen, wird nach folgendem Versuchssystem gearbeitet: Kälteeinwirkung unter gleichbleibenden Tiefkühlbedingungen in Abhängigkeit von der elektrischen Natur der das kolloide System aufbauenden Komponenten mit und ohne Eisbildung. Besonders der letzte Fall, der auch im Interesse einer Deutung der Befunde im biologischen Bereich erwünscht ist, wird leicht realisiert durch Arbeiten in besonderen Kapillaren, in denen infolge verminderter Konvektion selbst bei Temperaturen bis zu —20° keine Keimbildung beobachtet werden konnte.

Die Ausführungen von M. Joslyn (Berkeley) behandelten Erkenntnisse aus der Praxis. Sie berührten das Problem der Aktivitätsbeeinträchtigung von Enzymen in getrockneten und gefrorenen Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs. Mit Sicherheit kann gesagt werden, daß weder Trocknung noch Gefrieren die Aktivität zerstört. Über die Größe der Beeinflussung und ihre Abhängigkeit von der Konzentration und den Tiefkühlbedingungen stehen genaue Kenntnisse noch aus, während die kolloidchemischen Eigenschaften der Enzyme bei der Kälteeinwirkung bekannt sind. Eine Intensivierung der Forschung auf diesem Gebiete unter schrittweiser Erfassung des Reaktionsmechanismus ist unumgänglich.

F. Kiermeier (München) legte in einem Referat über die Enzymaktivität gefrorener pflanz-

licher Gewebe dar, daß die Biokatalysatoren in ihrer Empfindlichkeit einen Indikator für die zu wählende Behandlung besitzen. Kolloidchemisch wichtig war der Hinweis, daß hierbei nicht nur der ursprüngliche, vor der Kältebehandlung vorhandene Wirkstoff-Gehalt, sondern auch die durch die Tiefkühlbedingungen verursachten Beeinflussungen im Aufbau zu berücksichtigen sind. Dieses Verhalten lenkt die Aufmerksamkeit auf eine wichtige Voraussetzung: nur gleiche Versuchsbedingungen mit reproduzierbaren Ergebnissen bieten eine Grundlage für Vergleiche.

In der Diskussion ergänzte Leichter seine Ausführungen bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit des Kälteeffektes. Er wächst bei nicht assoziierten Kolloiden mit der Größe der Dipole und mit fallender Konzentration. Bei Assoziationskolloiden wurden die Befunde an Natriumoleatlösungen verschiedener Konzentrationen unter Heranziehung anderer bereits bekannter Tatsachen gedeutet.

2. Biochemische und biophysikalische Vorgänge bei der Tropfenbildung an Gefrierfleisch

Die Tropfenbildung am Gefrierfleisch erscheint auf den ersten Blick als kolloidchemisches Problem. Der Wasseraustritt aus den der Frosteinwirkung ausgesetzten Geweben läßt zunächst nach den oben dargelegten Ergebnissen auf eine falsche Tiefkühlbedingung schließen. Daß mit dieser lapidaren Feststellung dem Phänomen nicht beizukommen ist, bewies der von W. A. Empey (Sydney) gegebene Überblick über die verschiedenen Auffassungen bezüglich des Zustandekommens der Tropfenbildung, über die entsprechende Vielzahl von Definitionen und Theorien, sowie über den großen Umfang an Experimentaluntersuchungen, die der Lösung des Problems in anbetracht seiner großen volkswirtschaftlichen Bedeutung gewidmet wurden.

In sehr sorgfältigen Studien hat J. R. Bendall (Cambridge) versucht der Erscheinung von der biochemischen Seite her beizukommen. Als Maßstab für den Grad der Veränderung wählte er den oft mit Erfolg für die Beurteilung biochemischer Vorgänge benutzten Gehalt an Adenosin-Triphosphat (ATP) im Muskel. Bei großer Tiefkühlgeschwindigkeit wird der ATP-Gehalt während der Dauer der Frosteinwirkung aufrecht erhalten. Ein schnelles Absinken tritt erst nach dem Auftauen ein. Parallel damit geht eine Veränderung der Faserstruktur, die Tropfenbildung beginnt, und ein langsamer Schwund setzt ein, der bis zu $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens betragen kann. Durch Zugaben von ATP kann diesem Verlust Einhalt geboten werden. Diese Verknüpfung von Schwund und ATP-Gehalt ist an einen bestimmten Bereich des p_H gebunden. Das Optimum der Übereinstimmung liegt bei 5,5. Damit ist der Wasseraustritt aus Geweben unter dem Einfluß tieferer Temperaturen — ein Phänomen, das auf Veränderungen der kolloiden Plasmastruktur schließen läßt — auf biochemische Vorgänge, die Funktion des ATP-Gehaltes im Stoffwechsel, zurückgeführt.

Welche Bedeutung diesen Erkenntnissen zukommt, erhellte aus den Ausführungen von K. Tanaka (Tokio) über die Wasserverluste an Fleischmengen gefrorener Walfischfänge. Bei diesen Untersuchungen wurde versucht, die Wasserabgabe in Abhängigkeit von der physikalischen Natur der Auftaumethode zu erfassen. In diesem Zusammenhang erläuterte W. H. Cook (Toronto) das Problem der Eiskristallbildung an Mikrophotographien in Modellkörpern, wie Zellophanfilmen, die der Frostwirkung ausgesetzt waren. Abgesehen von der überraschend hohen Widerstandskraft gegen das Eindringen der Kristalle, wurde noch einmal belegt, daß rasch sich ausbildende Kristalle in und zwischen den Zellen hinreichend Platz haben, ohne Zerstörungen anzurichten. Auch dieser Befund spricht für die Anwendung der Schnellgefriertechnik auch auf diesem Gebiete.

In der Diskussion ergänzte Bendall seine Ausführungen im Hinblick auf die Abhängigkeit dieser Vorgänge vom p_H. Mit fallenden Werten des p_H wird der Wasserverlust und damit die Tropfenbildung stärker. Auch geht die Flüssigkeitsabgabe bei feiner Faser schneller vonstatten als bei der groben.

3. Nährwertveränderung pflanzlicher Nahrungsmittel durch Kühlhaltung und Gefrierstapelung

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen der Grundlagenforschung und den Erfahrungen der Praxis können die beiden wesentlichen Begleiterscheinungen kolloidchemischer Natur — die Koagulation und die Eisbildung bei zu langsamer Abkühlung mit allen zerstörenden Folgen mechanischer Art während der Gefrierkonservierung pflanzlicher Produkte vermieden werden. Zu erwarten ist daher bestenfalls eine Hemmung der auf kolloider Grundlage sich vollziehenden biologischen Austauschvorgänge im Plasma. Die Größe dieser Beeinflussung ist gegeben durch die Temperaturkoeffizienten dieser an sich noch längst nicht hinreichend bekannten sehr komplizierten Reaktionen und läuft in praxi auf eine Veränderung des Reifezustandes, der Quellung, des Aromas und der Farbe hinaus. Ferner ist besonders bei Enzymen mit einer Aktivitätsänderung im Sinne einer Aggregation-Desaggregation zu rechnen. Die Entwicklung eines Tiefkühlverfahrens hat daher die Berücksichtigung dieser physikochemischen Beeinflussung der kolloidverteilten Materie zur Voraussetzung.

Um in dem von Kiermeier bereits angedeuteten Sinne zu reproduzier- und vergleichbaren Ergebnissen bei der Nährwertbestimmung zu gelangen, plädierte L. W. Mappson (Cambridge) für eine quantitative Erfassung der Vor- und Nachbehandlung des Gefriergutes. Die Zahlenangaben über den Vitamin C-Gehalt einiger Gemüsesorten ließen klar erkennen, daß die während der Speicherung auftretenden Verluste klein sind gegenüber den durch unzweckmäßige Zubereitung verursachten Einbußen. Differenzierter waren die Ausführungen von R. Heiss (München), der in umfangreichen Untersuchungen neben dem Vitamin-Gehalt auch alle oben genannten Merkmale der Veränderungen an Gemüsesorten, Früchten und Fruchtsäften erfaßt hatte. Auch hier wurde erkennbar, daß die Kälteveränderungen klein sind gegenüber den Beeinflussungen vor und nach der Tiefkühlstapelung. Nach Angaben von L. Antoniani (Mailand) ist der Gehalt an Vitamin C im gefrorenen Zitronensaft selbst nach einjähriger Lagerung bei —45° praktisch unverändert. Um künftig die nur auf Frostwirkungen beruhenden Veränderungen erfassen zu können und damit zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, wurde von Borgström (Göteborg) und Joslyn (Berkeley) angeregt, nicht nur die einzelnen Phasen

des Gefriervorganges selbst zu klassifizieren, sondern auch die Art der Vorbehandlung in das Schema mit einzubeziehen.

4. Konservierung von Fisch durch Kühlen, Gefrieren, Lagerung und Transport.

Vom Standpunkt der Kolloidchemie aus kommt zu dem bereits erörterten Problem der Tropfenbildung bei der Kühlbehandlung von Fisch noch eine zweite wichtige Fragestellung hinzu: die Dauer der Gefriereinwirkung. Daß dieser Faktor eine besondere Rolle spielt, ist in der Lage der Versorgungsbasen begründet, die oft Tausende von Kilometern von jeder eigentlichen mit kältetechnischen Hilfsmitteln ausgestatteten Verarbeitungsmöglichkeit entfernt sind. Neben den mehr technischen Problemen der Durchführung einer Sofortkonservierung an Bord unmittelbar nach den Fängen ist die Beantwortung der Frage der anhaltenden Tieftemperatureinwirkung gleichbedeutend mit der Lösung eines kolloidchemischen Diffusionsproblems. Welche Fortschritte erzielt wurden, ließ ein mehr historisch gefärbter Überblick von O. C. Young (Toronto) erkennen, der darauf hinwies, daß heute kaum noch Fischfleisch in den früher üblichen Handelsformen: gesalzen, geräuchert oder getrocknet angeboten wird. Überwunden ist auch die Praxis der losen Schüttung des Kühlgutes in kleineren Boxen mit oberflächiger Eispackung.

Damit tritt die Frage der direkten Berührung des teilweise sogar an Bord verarbeiteten Nahrungsmittels mit dem Kältemittel in den Vordergrund. Ausschlaggebend ist hierbei die chemische Natur des Tieftemperaturspenders. O. C. Young (Toronto) äußert seine Bedenken bei der Verwendung von Seewassereis. F. Bramsnaes (Kopenhagen) war im Hinblick auf die Empfindlichkeit biologischer Systeme sehr skeptisch gegenüber der auf deutschen Flotten üblichen Verwendung von Foromyzin. Von ihm durchgeführte, sich über Monate erstreckende, Versuche an Dorschfilets erfaßten nicht nur den p_H-Gehalt, die Menge flüchtiger Basen, die Bakterienzahl und die Intensität des Geruches, sondern wurden auch mit organoleptischen Befunden desselben Materials verglichen. Diese Ergebnisse sprechen für möglichst rasche Abkühlung bei dichter Packung zwischen reinem Eis.

Aufschlußreich waren in diesem Zusammenhang die Ausführungen von C. H. J. v. d. Broek (Amsterdam). Stückenaal in reinem Wasser bei -18^0 gefroren, ist nach 10 Monaten noch genußfähig, im Blockeis gepackt dagegen tritt nach kurzer Zeit ein Ranzigwerden ein. Das Durchfrieren kann auch in ungekochtem Wasser erfolgen, wenn vorher eine einstündige Behandlung des Gefriergutes mit 0,35%wäßriger Äthylgallat-Lösung erfolgte. Besondere Maßnahmen macht die Kältekonservierung des hochempfindlichen Austernfleisches erforderlich. Zur Verhinderung der Diffusionsvorgänge wird das Kühlgut in Kochsalzlösungen gebracht, die den gleichen osmotischen Druck aufweisen wie die Gewebeflüssigkeit des Fleisches. Durch diese Vorbehandlung wird der vor allem während des Durchfrierens gefährliche Austauschvorgang zwischen Kühlgut und Kältespender unterbunden. Die Beherrschung dieser Vorgänge kann nur durch Häufung der Untersuchungsbefunde gelingen, die von Fall zu Fall je nach der Natur des Kühlgutes unter den verschiedensten Bedingungen erarbeitet werden müssen.

5. Die Gaskaltlagerung von Gartenbauprodukten.

Nach C. West (Maidstone) wurde die Gaskaltlagerung unmittelbar nach dem ersten Weltkrieg in England ausgearbeitet, als die damals üblichen Kühlhaltungsmethoden für die Einlagerung gewisser Obstsorten versagten. Ein Massenbefall des Kühlgutes von der sogenannten Tieftemperaturkrankheit ließ die Schaffung einer neutralen Kühlhausatmosphäre angebracht erscheinen. Genau kontrollierte Zusätze von CO_2 und O_2 sowie exakt eingehaltene mäßige Temperaturen um 0^0 sind die Merkmale dieser Konservierungsmethode. Die Lagerungsbedingungen sind für jede Obstsorte verschieden und differieren wieder innerhalb einer Art je nach der Varietät, dem Alter bzw. Reifezustand. Bei Schnittblumen müssen Atmungsvorgänge und Haltbarkeit der Blüten nach der Lagerung berücksichtigt werden. Kolloidchemisch betrachtet ist die Gaskaltlagerung für das Kühlgut am ungefährlichsten. Die verwendeten Temperaturen bewegen sich um 0^0 herum, so daß es weder zu einem Durchfrieren noch zur Eisbildung mit allen Begleiterscheinungen kommen kann. Nach den am Anfang dieses Berichtes dargelegten Erfahrungen, die bei tiefen Temperaturen am pflanzlichen Material gewonnen wurden, kommt es sehr wahrscheinlich nicht einmal zu einer Hemmung, sondern nur zur Verlangsamung der Strömungsbewegung und aller damit verbundenen Austauschvorgänge, die auf kolloidchemischer Grundlage im Zellgewebe stattfinden.

Schrifttum:

1) H. Leichter, Kolloid-Z. **117** (1950), 111.

Berichtigung

Über den Binnendruck der Atomkerne

Von R. Auerbach (Neumünster/Holstein), Kolloid-Zeitschrift **124**, 115 (1951)

S. 116, Zeile 9: Statt 8 MeV/ME = 7,7 Erg/g — muß es heißen: 8 MeV/ME=$7{,}7 \cdot 10^{18}$ Erg/g

Bücherbesprechungen

Handbuch der Vakuumtechnik. Die Grundlagen der Vakuumverfahrenstechnik, Anwendungsbereich und Arbeitsweise der Vakuumapparate. Von E. L. Holland-Merten-Sangerhausen. 2., verbesserte und erweiterte Auflage, 636 S. mit 540 Abbildungen und Schaulinien und 70 Tabellen. (Halle/Saale 1950, Verlag Wilhelm Knapp). Preis DM 35,—.

Dieses Handbuch wendet sich an den Ingenieur und Chemiker, sein Inhalt überschneidet daher nicht den der bekannten Bücher, die z. B. in der Physik der Gasentladungen zu Rate gezogen werden und im Gegensatze zum vorliegenden Werke die Entfernung permanenter Gase behandeln. Hier spielen die kondensierbaren Stoffe die Hauptrolle, und damit treten die zahlreichen mehr chemischen Anwendungen der Vakuumtechnik in den Vordergrund. In der Technik der Kolloide wird von den (auch in maschineller Hinsicht ausführlich) beschriebenen Verfahren weitgehender Gebrauch gemacht. Einige Stichworte mögen ein Bild von der Vielseitigkeit des Inhaltes vermitteln: Trocknen von Pasten, von Zuckerbrot, von Frauenmilch, Kabeltrocknung, Holzimprägnierung, Fruchtsaftverarbeitung, Vakuumfiltration, -Kristallisation und -Destillation, Entgasung plastischer Massen usw. — unter Einbeziehung der Pumpen, Leitungen und weiteren Hilfsmittel und unter Berücksichtigung betriebs- und wärmewirtschaftlicher Gesichtspunkte.

Mit seinen zahlreichen Abbildungen und Diagrammen gibt das Buch, von dem einzelne Abschnitte übrigens auch gesondert bezogen werden können, Auskunft über viele die praktische Kolloidchemie angehende Fragen, so daß es mit großem Gewinn zu Rate gezogen werden kann.

L. Hock (Marburg/L.)

„Infrarotstrahler" zur Erwärmung, Trocknung und Aushärtung für die Lack-, Textil- u. a. Industrien sowie für die Strahlentherapie. Schriftenreihe des Verlages Technik, Band 5. Von R. Borchert und W. Jubitz. Umfang 50 S., 7 Abbildungen. Din A 5. (Berlin 1951, Verlag Technik). Preis: kartoniert DM 2,50.

Nach einem kurzen Überblick über die physikalischen Grundlagen und den Aufbau der Infrarotstrahler wird der zweckmäßige Aufbau größerer Strahlungsöfen erläutert, wobei auf Einzelheiten, wie Absaugung des verdampften Lösungsmittels bei der Lacktrocknung, Explosionssicherheit, erreichbare Höchsttemperatur und Verwendung im Fließbandbetrieb eingegangen wird. An einigen praktischen Anwendungsbeispielen der Lack-, Textil-, und Lederindustrie werden die Besonderheiten und Vorteile der Infrarotstrahler erläutert. Zur medizinischen Verwendung werden die Eindringtiefe der Strahlung in die menschliche Haut und die Verträglichkeit der Strahlung besprochen. Das Heft schließt mit einem Literaturhinweis auf wichtigere Arbeiten und zwei Auszügen aus der Techn. Rundsch. Bern, 1949 (19. 8.) und 1941 (25. 9.) sowie VDI Zeitsch. **92** Nr. 13 (1950) über die industrielle Anwendung der Infrarotstrahler.

Der Zweck des Heftes, dem im Betrieb Stehenden einen knappen, wenn auch nicht vollständigen Überblick über Grundlagen, Besonderheiten und Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotstrahler zu geben, ist erreicht.

O. Broens (Marburg/Lahn)

Wertvolle Kautschukpflanzen des gemäßigten Klimas. Dargestellt auf Grund sowjetischer Forschungsarbeiten. Von M. Ulmann-Berlin, 8°, XI, 562 S. mit 86 Abb. (Berlin 1951, Akademie-Verlag). Preis: brosch. DM 56,—, geb. DM 59,—.

Mit viel Idealismus von seiten des Autors und des Verlags ist im vorliegenden Werk eine höchst umfangreiche und bis ins einzelne gehende Monographie geschaffen worden, die alles in der sowjetischen Literatur verstreut liegende Schrifttum über die Biologie, die Versuche und Resultate des Anbaus der technisch aussichtsreichen Kautschukpflanzen des gemäßigten Klimas enthält. Insofern ist das Buch von hohem Bildungs- und auch praktischem Wert für den Botaniker und den Pflanzenzüchter. Praktischen Wert dürfte es jedoch nur für die Länder haben, in denen an den Anbau der aufgeführten Pflanzen gedacht werden kann. Leider fehlt jeder Bezug auf die verarbeitende Industrie, was wohl sicherlich mit Absicht geschah, denn das russische Schrifttum ist ebenfalls reich an Veröffentlichungen über den technologischen Wert der heimischen Kautschukarten. Ein Eingehen auf die verarbeitungstechnische Seite — wenn auch nur in den Grundzügen — hätte das Buch zwar etwas erweitert. Es wäre jedoch dadurch noch vollständiger geworden und hätte auch sicherlich in weiteren Kreisen Eingang gefunden.

H. Schmidt (Oberursel/T.)

Outlines of Biochemistry. (Abriß der Biochemie). Von R. A. Gortner-Minneapolis, Minn. 3. Auflage, Zweitdruck. Herausgeber: R. A. Gortner, jr.-Middletown, Conn. u. W. A. Gortner-Honolulu. 1078 Seiten mit 119 Abb. (New York 1949, J. Wiley & Sons, Inc.). Preis geb. $ 7,50.

Daß 1 Jahr nach Erscheinen der dritten Auflage ein Zweitdruck notwendig wurde, erweist den Zuspruch, den das insbesondere der Kolloidchemie zugewandte Werk [vgl. Koll.-Z. **122**, 51 (1951)] gefunden hat.

L. Hock (Marburg/L.)

Unfälle beim chemischen Arbeiten. Von E. Rüst und A. Ebert-Zürich und Basel, Zweite, stark vermehrte Auflage des Werkes von K. Egli und E. Rüst-Zürich, 403 S. (Zürich 1948, Rascher-Verlag). Preis geb. DM 21,—.

Ein Unfallverhütungsbuch sollte in keinem Laboratorium, handele es sich um Schule, Fabrik oder Hochschule, fehlen! Der vorliegende Band wirkt durch Schilderung zahlreicher Unfälle — für den Chemiker eine z. Teil spannende Lektüre! — in hohem Maße aufklärend. „Warnlisten", Maßnahmen zur „ersten Hilfe" machen das systematisch aufgebaute Werk zu einem willkommenen Berater jedes experimentierenden oder für die Ausführung von Experimenten verantwortlichen Chemikers, zumal ein sehr ausführliches Stichwortverzeichnis für zahlreiche Stoffe und Situationen Gefahrenquellen und Abwehrmaßnahmen nachweist, deren Kenntnis und gewissenhafte Befolgung dem chemischen Arbeiten den Ruf besonderer Gefährlichkeit zu nehmen vermögen.

L. Hock (Marburg/L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Bonhoeffer, K. F. und U. F. Frank-Göttingen, **Über die elektrolytische und die chemische Passivierung und Aktivierung von Eisen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 180, 1951). ($4^1/_2$ S.).

Die anodische Passivierung von Eisen in Schwefelsäure und die chemische Passivierung durch Salpetersäure werden unter einheitlichen Gesichtspunkten mit Hilfe des Begriffes der Äquivalentstromdichte behandelt. Jedes zwischen Passivität und Aktivität periodisch schwingungsfähige System muß eine passivierende und eine aktivierende Komponente enthalten. Um bei konstantem Außenstrom periodische Passivierung und Aktivierung zu erhalten, muß man die elektrolytischen und die chemischen Methoden der Passivierung und Aktivierung kreuzweise kombinieren.

F. Peters (Hagen)

V. Spezielle kolloide Systeme

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Hollmann, H. E.-Oxnard, Kalifornien, **Elektrisch steuerbare Thixotrope.** (Technik **5**, 173, 1950). ($3^1/_2$ S.).

Beschrieben werden zwei neue Thixotropieeffekte. Die magnetische Thixotropie beruht auf der Einwirkung eines magnetischen Feldes auf eine möglichst kolloide Verteilung von hochpermeablem Eisenpulver in Öl, wobei sich die Eisenpartikelchen in dem „magnetischen Öl" zu Ketten anordnen. Die dadurch erheblich erhöhte Viskosität kann durch die Stärke des Magnetfeldes gesteuert bzw. durch dessen Abschaltung zum Verschwinden gebracht werden. Das elektrische Gegenstück zu diesem Effekt ist die elektrische Thixotropie, die durch Kettenbildung einer in ein elektrisches Feld gebrachten Verteilung eines dielektrischen Pulvers in Öl entsteht und ebenfalls gesteuert werden kann. Technische Anwendungen haben diese Effekte in der magnetischen bzw. elektrischen Thixokuppelung bzw. in der thixohydrodynamischen Steuerung gefunden.

F. Peters (Hagen)

Dexter, F. D. u. G. J. Dienes-Bound Brook, N. J., **Extrusionsverhalten von viskoelastischen Materialien.** (J. Coll. Sci. **5**, 228, 1950). ($10^1/_2$ S.).

Als Ergebnis von Extrusionsmessungen findet man im allgemeinen eine nichtlineare Abhängigkeit der Volumengeschwindigkeit des Ausflusses vom angewandten Druck. In der Arbeit sollen die theoretischen Zusammenhänge zwischen dieser Beziehung und den komplexen zeitabhängigen Deformationseigenschaften hochviskoser Stoffe aufgezeigt werden, wobei die Betrachtungen auf sgn. lineare viskoelastische Stoffe beschränkt werden. (Die Deformation ist bei diesen Stoffen in jedem Zeitpunkt dem Druck proportional.) — Als bedeutender Faktor wird die Verweilzeit in der Ausflußkapillare angesehen, die vom Material, vom Druck und von den Dimensionen der Kapillare abhängt. — An Hand eines üblichen viskoelastischen Modells wird eine Theorie aufgestellt; auf die Schwierigkeiten der mathematischen Behandlung wird hingewiesen. Handlichere Beziehungen werden gewonnen unter Zugrundelegung einer Potenz-Funktion für die Zeit-Abhängigkeit der Deformation. — Einige Experimente werden beschrieben, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der Theorie stehen.

H. Leugering (Kelheim/D.)

VI. Hochpolymere Stoffe

d) Elastomere und Weichmacher

van Veersen, G. J.-Delft, Holland, **Herstellung von Zyklokautschuk aus Naturkautschuk-Latex.** (J. Pol. Sci. **6**, 29, 1951). (4 S.).

Es wird über die Herstellung von Zyklokautschuk im Latex mit Hilfe von HF, BF_3 oder H_2SO_4 berichtet. Zur Verhinderung der Koagulation wurden nicht ionogene oder kationenwirksame Emulgatoren dem Latex zugesetzt. HF und BF_3 waren wohl sehr wirksam, jedoch schwer handhabbar. Es wurde bei steigendem H_2SO_4-Gehalt und steigender Temperatur eine steigende Zyklisierung beobachtet bei Verwendung von H_2SO_4 als Zyklisierungsmittel. Der Zyklisierungsgrad wurde durch die Bestimmung des Grades der noch verbliebenen Ungesättigtheit kontrolliert. Unter 60% H_2SO_4-Gehalt war fast keine Zyklisierung feststellbar, auch nicht bei 100° C, sondern erst wesentlich darüber.

E. Höß (Aachen)

Dietz, T. J. und J. E. Hansen-Philadelphia, Pa., **Die gegen Hitze, Öl und tiefe Temperaturen beständigen Butylakrylat-Akrylnitril-Kunstkautschuke.** (Rubber Age **68**, 699, 1951). (2 S.).

Nach einleitenden Bemerkungen über die allgemeinen und Beständigkeitseigenschaften gegen Hitze und Öleinwirkung bei den bisher üblichen Akrylgummis — hauptsächlich Äthylakrylat und Mischpolymerisaten desselben mit Vinyläthern, Lactoprene EV u. a. — wird die Wahl der hier zu untersuchenden Mischpolymerisate begründet. Diese wurden als „Lactoprene BN" mit angefügten Zahlen des %-Gehaltes an Akrylnitril, z. B. „Lactoprene BN 10" bezeichnet. Der Gehalt an Akrylnitril soll vor allem der Erhöhung der Zugfestigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit dienen. Es war gegenüber Lactoprene EV erheblich besser in diesen Eigenschaften, ohne allzu große Kältesprödigkeit zu haben. Diese Mischpolymeren wurden durch Emulsionspolymerisation bei 80° C unter N_2-Atmosphäre und mit $K_2S_2O_8$ als Katalysator hergestellt, dann koaguliert, getrocknet und mit Ruß und Stearinsäure heiß im Banbury bei 176° C gemischt; nach dem Abkühlen wurden Schwefel und als Beschleuniger 2% Triäthylentetramin auf der Walze eingemischt. Die Verarbeitbarkeitseigenschaften waren gleichfalls günstiger als bei Lactoprene EV. Die Mischungen wurden bei 148° C 60' lang geheizt. Die Prüfung der Vulkanisate ergab mit steigendem Nitrilgehalt steigende brittle-points. Die Ölbeständigkeit lag etwa auf gleicher Höhe wie bei Lactoprene EV bei tieferem brittle point (—30° C). Zusammenfassend wird festgestellt, daß diese Copolymeren vorwiegend für Spezialzwecke zu empfehlen sind wie Öldichtungen, Kältedichtungen und ähnliche technische Artikel wegen ihrer gleichzeitig guten Beständigkeit gegen heißes Öl, trockene Hitze, Wasser und tiefe Temperaturen.

E. Höß (Aachen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Kern, W., R. Schulz und J. Stallmann-Mainz, **Über Polymerisationen mit Hilfe von Redox-Systemen. 6. Mitt.: Der Einbau von Brom-Benzoylperoxyd bei der Eisen-Redox-Polymerisation von Styrol und Dimethylbutadien.** (Makromol. Chem. **6**, 216, 1951) (7½ S.).

Bei der peroxydischen Polymerisation von Vinylverbindungen wird der Katalysator in das Polymerisat eingebaut. Es wird nun gezeigt, daß auch bei der Eisen-Redox-Polymerisation ein Einbau des Katalysators erfolgt. Bei der Styrolpolymerisation mit Dibrombenzoylperoxyd-Eisenbenzoat-Benzoin ist die Zahl der eingebauten, markierten Endgruppen die gleiche wie bei der Polymerisation nur mit Dibrombenzoylperoxyd (4 eingebaute, peroxydische Bruchstücke pro Makromolekül). Für beide Arten von Polymerisationen muß man daher einen ähnlichen Primärakt annehmen. Die peroxydische Polymerisation wird demnach ebenfalls durch Radikale gestartet, welche durch eine Redox-Reaktion zwischen Peroxyd und Monomeren erzeugt wurden (die ungesättigte Verbindung wirkt als Elektronendonator). — Bei der Eisen-Redox-Polymerisation des Dimethylbutadiens-(2,3) wurde gefunden, daß alle markierten Endgruppen esterartig eingebaut sind.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Duclaux, J.-Paris, **Organische und anorganische Kondensation.** (Makromol. Chem. **6**, 149, 1951) (7 S.).

Die meist vertretene, früher gerechtfertigte Auffassung von der strukturellen Verschiedenartigkeit anorganischer Kolloide (z. B. des Grahamschen Ferrihydroxyds) und organischer Makromoleküle wird im Lichte heutiger Anschauungen über die physikalische Chemie von Hochpolymeren gegenstandslos. Wie gezeigt wird, unterscheiden sich die beiden Stoffklassen bei hohen Molekulargewichten eigentlich nur durch sekundäre Merkmale; prinzipiell aber lassen sich die Vorstellungen und Begriffe, welche die physikalische Chemie der Makromoleküle untermauern, direkt auf anorganische, ebenfalls durch Kondensation entstandene Kolloide anwenden.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Morawetz, H.-Bound Brook, N. J. **Die Bestimmung des Molekulargewichts von Polyäthylen durch die Siedepunktserhöhung nach der Methode von Menzies-Wright** (J. Polymer Sci. **6**, 117, 1951) (4 S.).

Die ebullioskopische Ermittlung des Molekulargewichts eines nichtfraktionierten Polyäthylens (DYNH, Typ 1004) nach der Menzies-Wright-Methode wird beschrieben. Dabei wurde ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 9000 bis 9200 gegenüber 20000 (Gewichtsmittel) aus der Viskositätszahl gefunden. Die Reproduzierbarkeit der Methode ist gut bei Konzentrationen bis 2,1 g/100 ccm Tetrachloräthylenlösung. Aus dem Kurvenverlauf der Siedepunktserhöhung zur Konzentration wurde die Wechselwirkungskonstante μ des Systems Lösungsmittel/gelöster Stoff zu 0,26 ermittelt. Dieser Wert liegt etwas höher als der nach der Huggins-Formel für Lösungsmittel mit der Mischungswärme Null errechnete (0,2).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Breitenbach, J. W. und A. J. Renner-Wien, **Gefrierpunkte von Polystyrollösungen.** (Monatsh. Chem. **81**, 444, 1950) (1½ S.).

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der kryoskopischen Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von Polystyrollösungen wurden an einer Polystyrolfraktion osmotische Drucke und Gefrierpunkt in Benzol gemessen. Die aus den Gefrierpunkterniedrigungen berechneten osmotischen Drucke betragen ein Vielfaches der direkt gemessenen Werte. Der Polystyrolgehalt der bei der kryoskopischen Messung ausgeschiedenen festen Phase ist annähernd so groß wie der der fl. Phase. Verf. nehmen an, daß es sich bei den gemessenen Gefrierpunktserniedrigungen nicht um Gleichgewichtswerte handelt. Messungen in anderen Lösungsmitteln liefern analoge Ergebnisse.

H. Leugering (Kehlheim/D)

Stockton, F. D. und D. C. Drucker-Providence, Rhode Island, **Anwendbarkeit mathematischer Theorien der Plastizität auf experimentelle Ergebnisse.** (J. Coll. Sci. **5**, 239, 1950) (11 S.)

Die Ergebnisse der deformationsmechanischen Messungen an Kupferrohren von Taylor und Quinney [Trans. Roy. Soc. (London) **A 230**, 232, 1932] werden einer eingehenden theoretischen Analyse unterzogen, wobei sich herausstellt, daß die Beziehungen um so komplizierter werden, je mehr experimentelle Daten zu befriedigen sind. — Die grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der Anwendung mathematischer Theorien auf deformationsmech. Messungen werden im einzelnen aufgezeigt.

H. Leugering (Kehlheim/D)

Hadwiger, H.-Bern, **Zur mathematisch-statistischen Theorie der Kettenmoleküle.** (Makromol. Chem. **5**, 148, 1950). (12½ S.).

Die statistische Behandlung von Kettenmolekülen, wie sie z. B. von Kuhn durchgeführt wurde, führt zu dem bekannten Knäuelungseffekt. Eine Verbesserung dieser mit dem geometrischen Modell eines Polygons arbeitenden Rechnungen wird auf folgendem Wege erhalten: Die geometrische Gestalt des Polygons ist ganz zufällig, doch behindern sich die einzelnen Kettensegmente (= Polygonseiten), wenn sie aufeinanderstoßen, in der zufälligen Formgebung. Dieser Selbstbehinderungseffekt vermindert die Knäuelung. Nachdem zuerst eine Funktionalgleichung für das Gesetz der zufälligen Gestaltung eines Polygons abgeleitet ist, wird in diese dann die „Richtungsdichte" eingeführt. Diese enthält die die Selbstbehinderung charakterisierende Konstante K. Die Endformel gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte des Radialdurchmessers (Abstand der Kettenenden) für ein Kettenmolekül aus n Segmenten an. Für $K = 0$ resultiert das von W. Kuhn abgeleitete Gesetz. Der wahrscheinlichste Radialdurchmesser ist für eine Selbstbehinderungskonstante $K > 0$ und für große Segmentanzahl ein von K abhängiger Bruchteil der Gesamtkettenlänge. Für $K = 0$ geht der wahrscheinlichste Radialdurchmesser mit der reziproken Wurzel aus der Gliederzahl gegen 0. Das bedeutet, daß durch die Wahl von K zwischen 0 und 1 die wahrscheinlichste Gestalt zwischen einer stark geknäuelten und einer locker entknäuelten Form schwankt.

H. Lang (Mannheim)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Kast, W.-Krefeld, **Netzstruktur und Orientierung von Zellulosefasern.** (Makromol. Chem. **6**, 114, 1951) ($12^1/_3$ S.).

Übersicht über die Kastschen und P. H. Hermansschen Röntgen-Strukturuntersuchungen an Zellulosefasern (siehe P. H. Hermans und W. Kast, Kolloidzeitschrift **121**, 21, 1951). Durch getrennte Erfassung der Schwärzungsverteilungen des Äquatorreflexes A_0 und des Meridianreflexes II_0 (schiefe Aufnahme) gewinnt Verf. einen Überblick sowohl über die „Achsenorientierung" wie über die „Blättchenorientierung" bzw. kann je nach dem Verhältnis von Längs- und Querkräften verschiedene Deformationsmechanismen unterscheiden. Das Verhältnis der Achsen- zum Quadrat der Blättchenorientierung erweist sich als eine Größe („Orientierungsgüte"), die symbat ist der am Produkt aus spez. Reißfestigkeit und Bruchdehnung gemessenen „textilen Güte" bzw. symbat ist der Zerreißarbeit. Die Beurteilung der Trichterstreckung und der Nachstreckung an Hand der Orientierungsgüte einerseits, der textilen Güte andererseits führt zum gleichen Ergebnis. Die Verstreckung soll vor der Vollendung der Koagulation erfolgen. Bei der Auswertung P. H. Hermansscher Messungen liefert die Auftragung des „paratropen Verhältnisses" (eines dem Orientierungsverhältnis analogen Orientierungsparameters) über dem (die Quantität der Orientierung charakterisierenden) P. H. Hermansschen Orientierungsfaktor einen Vergleichsmaßstab für die verschiedensten Verstreckprozesse. Es wird in allen Fällen ein Minimum im Kurvenverlauf gefunden, welches um so tiefer liegt, je weiter die „Vernetzung" (Koagulation) fortgeschritten ist (was durch die Packungsdichten bestätigt wird).

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Über den inneren Aufbau der Zellulosemikrofibrillen.** (Makromol. Chem. **6**, 7, 1951) (8 S.).

Von den röntgenographisch erfaßten „Mizellarsträngen" mit einem Durchmesser von 60 ÅE gehen etwa 15—25 auf eine „Mikrofibrille" (mit einem Durchmesser von 250 ÅE), das elektronenmikroskopisch erkennbare Bauelement der Zellulose. Die intermizellaren Spalten sind entscheidend für die chemische Reaktionsfähigkeit. Aussagen über die Länge der kristallinen Bereiche werden als unsicher bezeichnet. Da im „amorphen" Anteil keine völlige Unordnung herrschen könne, wird die Bezeichnung „parakristallin" vorgezogen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Ultraschallbehandlung und ganz besonders des hydrolytischen Querzerfalls sowie im Hinblick auf gewisse Eigenarten der linea lucida bei den Leguminosensamen wird ein neues Modell der Mikrofibrille aufgestellt, bei welchem submikroskopische Segmente durch amikroskopische Inhomogenitäten getrennt sind.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Kramer, M.-Badenweiler, **Über die Bestimmung von Knittereigenschaften nach Elöd und Etzkorn.** (Melliand Textilber. **32**, 314, 1951) ($3^1/_4$ S.).

Die Biegungserholung von Kunstfasern geht nicht immer (z. B. nicht bei Nylon und Polyäthylenfasern) der Erholung von einer Längsverformung parallel; deshalb sind besondere Prüfungen der Biege- bzw. Knittereigenschaften der Fasern erforderlich. Beschreibung der vom Autor eingeführten Modifikation des Verfahrens von Elöd und Etzkorn (Aufwickeln des konditionierten Fadens auf einen Objektträger mit einer Spannung von 20 gr/100 den., Aufschneiden nach einer Verweilzeit von 60 Min. und Messung der Knitterwinkel). Baumwolle und Ramie erweisen sich bezüglich Biegeerholung der Viskosereyon und Zellwolle nicht überlegen. Die Ausrüstung mit Kunstharz führt zu einer Verbesserung. Wolle ist besonders bei niedrigen Spannungen der Naturseide überlegen. Terylen ist bei niedrigen Spannungen wolleähnlich, bei höheren naturseideähnlich. Bei Nylon und Perlon U verbessern sich die an sich verhältnismäßig schlechteren Knittereigenschaften, wenn bei höherer Wickelbelastung verglichen wird.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Schiefer, H. F.-Washington, **Textile Forschung und Prüfung am National Bureau of Standards Washington.** (Melliand Textilber. **32**, 125, 1951). (2 S.). (Siehe auch II. Teil **32**, 188, 1951; $3^1/_2$ S.).

Der Verfasser, Leiter der Textilprüfabteilung des Bureaus, schildert kurz einige dort entwickelte Prüfgeräte: Flexometer (Steifheit), Planoflex (Schmiegsamkeit), Dreby-Reibungsmesser (Veredlungskontrolle), Luftdurchlässigkeitsprüfer, Kompressometer (Bauschelastizität u. a.), Wärmeisolationsprüfung, Lichtechtheitsprüfung und einen besonderen elektrischen Kraftmesser.

L. Hock (Marburg/L.)

Lagermalm, G. und B. Philip-Gotenburg, **Die Einwirkung von Alkali auf die Woll-Epikutikel.** (Text. Res. J. **20**, 668, 1950). (3 S.).

Sachgemäße Ablösung der Epikutikel durch kurze Behandlung mittels alkoholischer Kalilauge nach Freney und Lipson (Council Sci. Ind. Res. (Australia), Pamphlet **1940**, Nr. 94, ergibt im Gegensatz zur Ablösung mittels Natriumsulfid keine Beschädigung der Epikutikel.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Skan, E. L.-New Orleans, **Einfacher Ausdruck für Kreisförmigkeit und Völligkeitsgrad von Fasern.** (Text. Res. J. **21**, 14, 1951). (4 S.).

Es werden Formeln vorgeschlagen, die eine einfache Beurteilung der Abweichungen des Faserquerschnitts von der Kreisform und des Hohlraumanteils insbesondere bei Baumwollfasern gestatten sollen. Der Einfluß von Fehlern infolge schiefer Schnitte wird diskutiert.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

NATURWISSENSCHAFTLICHE REIHE

Bisher erschienene Bände:

1 **Analytische Chemie.** Von Prof. Dr. Th. Döring. (1921) VIII, 97 S. DM 2,40/geb. 3,60*

2 **Geologie und Stratigraphie.** Von Prof. Dr. A. Born. (1921) X, 145 S. DM 3,60/geb. 4,70*

3 **Organische Chemie.** Von Prof. Dr. R. Pummerer. 2. Aufl. (1923) XII, 210 S. DM 4,-/geb. 5,20*

4 **Die drahtlose Telegraphie und Telephonie.** Von Dr. P. Lertés. 2. Aufl. (1923) XII, 200 S. mit 48 Abb. DM 3,—/geb. 4,—*

5 **Die neuere Entwicklung der Quantentheorie.** Von Prof. Dr. A. Landé. 2. Aufl. (1926) XII, 180 S. mit 13 Abb. DM 10,—/geb. 11,20*

6 **Kolloidchemie.** Von Dr. Dr. R. E. Liesegang. 2. Aufl. (1926) XII, 176 S. DM 7,20/geb. 8,50*

7 **Materie, Elektrizität, Energie.** Von Prof. Dr. W. Gerlach. 2. Aufl. (1926) XII, 291 S. mit 119 Abb. DM 13,50/geb. 14,80*

8 **Physikalische Chemie I.** Von Prof. Dr. A. Benrath. (1923) VIII, 107 S. DM 3,—/geb. 4,20*

9 **Kolloide in der Technik.** Von Dr. Dr. E. Liesegang. 2. Aufl. (1943) VIII, 123 S. DM 3,60/geb. 4,70

10 **Agrikulturchemie.** Von Prof. Dr. F. Honcamp u. Prof. Dr. O. Nolte. (1924) VIII, 160 S. DM 3,60/geb. 4,70*

11 **Wettervorhersage.** Von Prof. Dr. Wa. Georgii. (1924) VIII, 114 S. mit 58 Abb. DM 4,-/geb. 5,20*

12 **Biochemie der Menschen und Tiere seit 1914.** Von Prof. Dr. F. Haurowitz. (1925) XII, 148 S. mit 9 Abb. DM 6,—/geb. 7,20

13 **Physikalisch-chemische Mineralogie und Petrologie.** Von Prof. Dr. W. Eitel. (1925) VIII, 174 S. mit 53 Abb. DM 7,20/geb. 8,40*

14 **Physikalische Chemie II.** Von Prof. Dr. A. Benrath. (1925) X, 192 S. DM 7,—/geb. 8,20

15 **Methoden der angewandten Geophysik.** Von Dr. R. Ambronn. (1926) XII, 258 S. mit 84 Abb. DM 13,50/geb. 14,80

16 **Anorganische Chemie.** Von Prof. Dr. R. Schwarz. (1927) XII, 139 S. DM 6,—/geb. 7,20*

17 **Krankheitslehre der Gegenwart.** (Strömungen und Forschungen in der Pathologie seit 1914) Von Prof. Dr. G. Herxheimer. (1927) XVI, 256 S. DM 10,80/geb. 12,—*

18 **Erblichkeitsforschung an Pflanzen.** Von Prof. Dr. F. Oehlkers. (1927) VIII, 203 S. mit 10 Abb. DM 11,70/geb. 13,—

19 **Hormone und innere Sekretion.** Von Prof. Dr. F. Laquer. (1934) 2. Aufl. XII, 372 S. DM 18,—/geb. 19,—*

20 **Biologische Kolloidchemie.** Von Dr. Dr. R. E. Liesegang. (1928) XII, 127 S. DM 7,20/8,50*

21 **Elektrizität und Eiweiße.** Von Dr. H. Pfeiffer. (1929) XII, 149 S. mit 7 Abb. DM 9,-/geb. 10,20

22 **Entwicklungsphysiologie der Tiere.** Von Dr. P. Weiss. (1930) XII, 138 S. DM 9,80/geb. 11,—

23 **Heterogene Katalyse.** Von Dr. E. Sauter. (1930) X, 80 S. mit 15 Abb. DM 5,40/geb. 6,50

24 **Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten.** Von Dr. P. H. Prausnitz und Dr. Dr. J. Reitstötter. (1931) XII, 307 S. mit 54 Abb. DM 16,65/geb. 18,—*

25 **Pharmakologie in ihren modernen Problemstellungen.** Von Prof. Dr. H. Handowsky. (1931) XII, 224 S. DM 15,75/geb. 17,—*

26 **Fortschritte der Biochemie II.** Von Prof. Dr. F. Haurowitz. (1932) X, 152 S. DM 11,-/geb. 12,-*

27 **Die lichtelektrische Zelle und ihre Herstellung.** Von Dr. R. Fleischer u. Doz. Dr. H. Teichmann. (1932) XII, 175 S. mit 201 Abb. DM 12,—/geb. 13,20*

28 **Allgemeine Chemie der Enzyme.** Von Prof. Dr. J. B. S. Haldane u. Dr. K. G. Stern. (1932) XII, 367 S. mit 38 Abb. DM 22,—/geb. 23,50*

29 **Die Konstitution der Kohlehydrate.** Von Prof. W. N. Haworth. Deutsch von Dr. W. E. Hagenbuch. (1932) VIII, 104 S. mit 8 Abb. DM 8,—/geb. 9,—*

30 **Fortschritte der Serologie.** Von Prof. Dr. H. Schmidt. (1933) VIII, 193 S. mit 20 Abb. DM 12,—/geb. 13,20

31 **Lipoide und Ionen.** Von Prof. Dr. R. Degkwitz. (1933) XVI, 323 S. mit 54 Abb. u. 110 Tab. DM 28,—/geb. 29,20

32 **Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin.** Von Doz. Dr. F. Herčik. (1934) XII, 220 S. mit 56 Abb. DM 14,—/geb. 15,—*

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN

Stacks
MAR 2 8 1952

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE (Fortsetzung)

33 **Kristallchemie.** Von Doz. Dr. O. Hassel. (1934) VIII, 114 S. mit 8 Abb. DM 9,—/geb. 10,—

34 **Wasserstoffionen-Konzentration** (pH). Von Dipl.-Ing. H. Jörgensen. (1935) XVI, 268 S. mit 49 Abb. DM 15,—/geb. 16,—*

35 **Grundlagen der Quantenmechanik.** Von Prof. Dr. H. Dänzer. (1935) XII, 163 S. mit 11 Abb. DM 12,—/geb. 13,—*

36 **Schwimmaufbereitung.** Von Prof. Dr. M. Petersen. (1936) XII, 337 S. mit 93 Abb. DM 18,—/geb. 19,50*

37 **Atomspektren und Atomstruktur.** Von Prof. Dr. G. Herzberg. (1936) XV, 188 S. mit 79 Abb. u. 21 Tab. DM 13,—/geb. 14,—*

38 **Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik.** Von Prof. Dr. S. Flügge u. Dr. A. Krebs. (1936) VIII, 236 S. mit 92 Abb. DM 16,—/geb. 17,—*

39 **Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe.** Von Dr. M. Ulmann. (1936) XII, 194 S. mit 55 Abb. DM 14,—/geb. 15,—

40 **Aufbau einer biologischen Medizin.** Theoretische Grundlagen zum. Von Prof. Dr. K. Kötschau. u. Prof. Dr. A. Meyer. (1936) XVI, 217 S. mit 8 Abb. u. 1 Taf. DM 12,—/geb. 13,—

41 **Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution.** Von Prof. Dr. R. Kremann. 2. Aufl. (1937) XVI, 225 S. mit 30 Abb. DM 16,—/geb. 18,—*

42 **Experimentelle Mutationsforschung in der Vererbungslehre.** Von N. W. Timoféeff-Ressovsky. (1937) X, 181 S. mit 52 Abb., 6 Taf. u. 49 Tab. DM 15,—/geb. 16,50*

43 **Entomologie mit besonderer Berücksichtigung der Biologie,** Ökologie und Gradationslehre der Insekten. Von Reg.-Rat Dr. W. Speyer. (1937) XI, 194 S. DM 13,—/geb. 14,50

44 **Höhenstrahlung** (Ultrastrahlung). Von Dr. K. Miehlnickel. (1938) XVI, 316 S. mit 69 Abb. DM 23,50/geb. 25,—

45 **Piezoelektrizität des Quarzes.** Von Prof. Dr. A. Scheibe. (1938) XII, 233 S. mit 175 Abb. DM 20,—/geb. 21,—

46 **Virus und Viruskrankheiten.** Von Dr. G. Seiffert. (1938) XI, 221 S. mit 7 Abb. DM 16,—/geb. 17,—*

47 **Kolloidchemie des Protoplasmas.** Von Prof. Dr. W. W. Lepeschkin. 2. Aufl. (1938) XII, 244 S. mit 29 Abb. DM 18,—/geb. 19,—

48 **Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik.** Von Prof. Dr. K. Zeiger. (1938) XI, 202 S. DM 14,—/geb. 15,—

49 **Fortschritte der Biochemie** III (1931—1938). Von Prof. Dr. F. Haurowitz. (1938) XII, 167 S. mit 3 Abb. DM 12,—/geb. 13,—*

50 **Molekülspektren und Molekülstruktur.** (I. Zweiatomige Moleküle). Von Prof. Dr. G. Herzberg. (1939) XVI, 404 S. mit 169 Abb. DM 28,—/geb. 30,—

51 **Grundriß der Farbenlehre.** Von Dr. M. Richter. (1940) XI, 218 S. mit 120 Abb. DM 15,—/geb. 16,50*

52 **Psychologie.** Von Prof. Dr. W. Metzger. (1941) XIX, 352 S. mit 42 Abb. DM 20,—/geb. 21,50*

53 **Chemie des Tiophens.** Von Prof. Dr. Ing. W. Steinkopf. (1941) VIII, 232 S. mit 1 Abb. DM 18,—/geb. 19,50

54 **Wetter und Gesundheit.** Teil I. Von Dr. B. Düll. (1941) XI, 100 S. mit 46 Abb. DM 8,50/geb. 10,—

55 **Sterne und Sternsysteme.** Von Prof. Dr. W. Becker. (1942) XII, 394 S. mit 94 Abb. DM 28,—/geb. 30,—* (2. Aufl. i. Vorb.)

56 **Ergebnisse und Aufgaben der Zellmorphologie.** Von Prof. Dr. E. Küster. (1942) VIII, 141 S. mit 27 Abb. DM 12,—/geb. 13,50

57 **Das Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie.** Von Prof. Dr. K. Hinsberg. (1942) XVI, 453 S. mit 4 Abb. DM 30,—/geb. 32,—*

58 **Die periphere Schmerzauslösung und Schmerzausschaltung.** Von Doz. Dr. A. Fleckenstein. (1950) VIII, 92 S. mit 22 Abb. DM 9,50/geb. 11,30

59 **Die Glaselektrode und ihre Anwendung.** Von Dr. L. Kratz. (1950) XII, 377 S. mit 77 Abb. DM 41,50/geb. 44,—

60 **Die Staublungenerkrankungen.** Von o. ö. Prof. Dr. K. W. Jötten und Prof. Dr. H. Gärtner. (1950) XXIV, 338 S. mit 139 Abb. DM 20,—/geb. 22,—

Weitere Bände sind in Vorbereitung. Die mit * bezeichneten Bände sind vergriffen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN
VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT